Lokalisierte Gitterschwingungen in Ionenkristallen mit einer Leerstelle

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Joachim Heyna
aus Magdeburg

1974

74 334

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0069

Lokalisierte Gitterschwingungen in Ionenkristallen mit einer Leerstelle

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Joachim Heyna
aus Magdeburg

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	23. 7. 1974
Dekan:	Prof. Dr. F. Gönnenwein
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Stumpf
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. P. Kramer

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
1. Grundlagen	3
2. Gleichungen für die Leerstelle	5
3. Symmetriebetrachtungen	7
4. Greensche Funktion in der Symmetriedarstellung	13
5. Kopplungsmatrix in der Symmetriedarstellung	17
6. Ausreduzierte Schwingungsgleichungen	19
7. Eigenwertberechnung	22
Anhang I: Irreduzible O_3 -Darstellungen	33
Anhang II: Die Greensche Funktion $G_{\kappa\kappa}(\omega)$	39

Einleitung

Die interessanten physikalischen Eigenschaften von Halbleitern gehen auf Störungen der sonst idealen Gitterstruktur dieser Kristalle durch Punktdefekte zurück. In der Gitterdynamik verursachen diese Fehlstellen das Auftreten von lokalisierten Schwingungen und Resonanzzuständen des Gitters. Obwohl beide Erscheinungen schon seit langer Zeit Gegenstand theoretischer Untersuchungen sind [1], ist das Problem noch nicht befriedigend gelöst. Wegen ihrer relativ einfachen elektronischen Struktur haben sich die Ionenkristalle als geeignete Testsubstanzen für die Untersuchungen von Halbleiterprozessen erwiesen [2]. Die Mehrzahl der Störstellen in diesen Kristallen tragen Überschußladungen, deren elektrische Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter langreichweitige Effekte verursacht. Ein physikalisch besonders interessanter Fall einer solchen Störstelle, bei der die langreichweitige Coulombwechselwirkung entscheidende Bedeutung für die Störschwingungen hat [3], ist die Leerstelle. Bisherigen Rechnungen wurde stets ein Störstellenmodell zugrunde gelegt, dessen Wechselwirkung nur bis zu den nächsten Nachbarn reichte [4, 5]. In der vorliegenden Arbeit wollen wir die lokalisierten Schwingungen einer Leerstelle in einem Ionenkristall mit NaCl-Struktur unter Berücksichtigung der sich praktisch über den ganzen Kristall erstreckenden Coulombwechselwirkung der Fehlstelle berechnen.

Die Methode der Berechnung ist von Lifschitz und Mitarbeitern [6] schon vor dreißig Jahren abgeleitet worden. Ihre mathematische Formulierung erhielt sie später von Montroll und Potts [7]. Dieses Greenfunktionsmethode genannte Verfahren führt auf ein System linearer Gleichungen, dessen Ordnung von der Reichweite der Störung bestimmt wird. Schon bei einer Reichweite nur bis zu nächsten Nachbarn, wird im allgemeinen die Ordnung des Systems so groß, daß man für seine Auswertung auf eine gruppentheoretische Ausreduktion angewiesen ist [4, 5]. Bei länger werdender Reichweite der Störung wachsen die Schwierigkeiten beim Auffinden der Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der relevanten Symmetriegruppen einerseits, sowie die Dimensionen der ausreduzierten Gleichungssysteme andererseits sehr stark an. Da darüber hinaus

die Berechnung der Greenfunktion in analytisch geschlossener Form für dreidimensionale Gitter noch nicht gelungen ist, hielt man die Methode der Greenfunktion für langreichweitige Defekte für ungeeignet. So versuchten einige Autoren [7, 8, 9] das Problem für einige sehr spezielle Störstellenmodelle mit einer abgewandelten Greenfunktionsmethode zu lösen. Dieses Verfahren läuft darauf hinaus, den langreichweitigen Anteil der Störung weitgehend zu eliminieren. Mit einem völlig anderen Verfahren leiteten Bryksin und Firsov für die lokalisierten Schwingungen eines allgemeinen Punktdefektes mit langer Reichweite ein System phänomenologischer Differentialgleichungen ab, wobei sie für den langreichweitigen Anteil der Störung eine Kontinuumsapproximation verwendeten. Numerische Ergebnisse liegen jedoch nicht vor.
Wir wollen in dieser Arbeit die geschilderten Schwierigkeiten der Methode der Greenfunktion überwinden, indem wir anstatt nach den irreduziblen Darstellungen der diskreten Punktgruppen nach denen der vollen Drehgruppe ausreduzieren. Die zugehörigen Basisfunktionen sind als Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren bekannt. Unter der Annahme, daß im Gitter im wesentlichen nur Schwingungszustände höherer Symmetrie (S, P, D) angeregt sind, lassen sich für die lokalisierten Schwingungen vom S- und P-Typ ein- bzw. zweidimensionale Gleichungssysteme ableiten. Diese beiden Symmetrietypen entsprechen Γ_1^+- bzw. Γ_4^--Typen bei der diskreten O_h-Gruppe. Für die Symmetrieprojektionen der Greenfunktionen geben wir Näherungen an, die eine Auswertung der Gleichungen mit Hilfe der Fredholmtheorie mit geringem rechentechnischem Aufwand erlauben. Numerische Ergebnisse werden für die lokalisierten Eigenfrequenzen vom S- und P-Typ für einen KJ-Kristall mit einer Anionenlücke angegeben, wobei eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen und theoretischen Werten der Raman- bzw. Infrarot-Spektroskopie [3, 11] festgestellt wird.

1. Grundlagen

Bei der theoretischen Beschreibung von Störstellenprozessen hat man grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Prozessen, bei denen die gegenseitige Wechselwirkung der Störstellen untereinander eine Rolle spielt, und solchen, bei denen sie vernachlässigt werden kann. Die lokalisierten Gitterschwingungen von Störstellen mit ihren mit dem Abstand von der Störung abfallenden Amplituden, gehören zur letzteren Kategorie. Bei gleichmäßiger Verteilung der Störstellen kann man deshalb den Kristall als eine Gesamtheit von Mikroblöcken betrachten, von denen jeder genau eine Störstelle in seiner Mitte enthält [12]. Bei den experimentell realisierbaren Störstellenkonzentrationen sind die Mikroblöcke immer noch so groß, daß man bei der Berechnung von lokalisierten Gitterschwingungen einer Störstelle theoretisch den Limes eines unendlich ausgedehnten Kristalls annehmen kann.

Für die quantenmechanische Beschreibung der Wellenfunktion des Ionenkristalls nehmen wir die adiabatische Kopplung zwischen den Elektronen und den Atomkernen an [12]. In dieser Näherung hängen die Gleichgewichtslagen der Gitterkerne $\mathcal{R}_k^n$ von der Quantenzahl n des korrespondierenden Elektronenzustands und von der Störkonfiguration ab. Bezeichnen wir den beliebigen Ort des k-ten Kernes mit $\mathcal{R}_k$, so läßt sich die Gleichung für die harmonischen Eigenzustände des Gitters schreiben als [13]

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_k \frac{\hbar^2}{M_k}\frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}_k^2} + \frac{1}{2}\sum_{kj} A_{kj}^n (\mathcal{R}_k - \mathcal{R}_k^n)(\mathcal{R}_j - \mathcal{R}_j^n)\right]\Phi_m^n = \varepsilon_m^n \Phi_m^n \tag{1.1}$$

wobei die Kopplungskonstanten A_{kj}^n sowohl vom Elektronenzustand wie auch vom Zustand der Störung abhängen. Die affine Transformation

$$z_k^n = M_k^{\frac{1}{2}} (\mathcal{R}_k - \mathcal{R}_k^n) \tag{1.2}$$

führt auf die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial z_k^n}\right)^2 + \frac{1}{2}\sum_{kj} M_k^{-\frac{1}{2}} A_{kj}^n M_j^{-\frac{1}{2}} z_k^n z_j^n\right]\Phi_m^n = \varepsilon_m^n \Phi_m^n \tag{1.3}$$

Diese Gleichung kann durch eine Normalkoordinatentransformation gelöst werden. Die zugehörige Transformationsmatrix setzt sich aus den Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\sum_j \left[M_k^{-\frac{1}{2}} A_{kj}^{n} M_j^{-\frac{1}{2}} - \omega_\lambda^2(n)\, \delta_{kj} \right] z_j^{\lambda}(n) = 0 \tag{1.4}$$

zusammen. Setzen wir die Kopplungsmatrix A_{kj}^{n} als bekannt voraus, so ist in dieser Darstellung die Lösung des Gitterproblems auf die Lösung einer klassischen Eigenwertgleichung zurückgeführt.

Bei der Anwendung der Gleichung (1.4) auf Ionenkristallgitter ist es zweckmäßig, den allgemeinen Index k genauer zu spezifizieren. Wir setzen deswegen

$$z_j^{\lambda}(n) \equiv z_\alpha \left(\begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \lambda \\ n \end{matrix} \right) \tag{1.5}$$

Dabei ist $\ell \equiv (\ell^1 \ell^2 \ell^3)$ der Vektorindex der Einheitszelle, κ bezeichnet den Ort der Ionen in der Zelle, α bedeutet den Index der Vektorkomponente und λ den Index des Eigenwerts. Damit wird (1.4)

$$\sum_{\kappa' \ell' \kappa'} \left[M_\kappa^{-\frac{1}{2}} A_{\alpha\alpha'}^{n} \left(\begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) M_{\kappa'}^{-\frac{1}{2}} - \omega_\lambda^2(n)\, \delta_{\alpha\alpha'}\, \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{\kappa\kappa'} \right] z_{\alpha'} \left(\begin{matrix} \ell' \\ \kappa' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \lambda \\ n \end{matrix} \right) = 0 \tag{1.6}$$

Im allgemeinen zerstören Punktdefekte die geometrische Struktur des Gitters nicht. Wir können deshalb setzen

$$A_{\alpha\alpha'}^{nS} \left(\begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = V_{\alpha\alpha'}^{nS} \left(\begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) + \Phi_{\alpha\alpha'}^{S} \left(\begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \tag{1.7}$$

Der obere Index S soll hier die Symmetrisierung nach den Massen ausdrücken. $\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right)$ sind die Kopplungskonstanten des entsprechenden idealen Gitters. In symbolischer Schreibweise läßt sich (1.6) dann schreiben als

$$(\omega^2 \mathbb{1} - \Phi^S)\, z = V^{nS} z \tag{1.8}$$

Führen wir nun die Greensche Funktion ein durch

$$G = (\omega^2 \mathbb{1} - \Phi^S)^{-1} \tag{1.9}$$

so erhalten wir bei Anwendung auf (1.8) eine Gleichung nur für lokalisierte Zustände

$$z = G W^{ns} z \tag{1.10}$$

In dieser Form soll das Eigenwertproblem im folgenden untersucht werden.

2. Gleichungen für die Leerstelle

Um definierte Verhältnisse vorliegen zu haben, betrachten wir eine Leerstelle als Störung.
Nach Definition (1.7) beschreibt die Störmatrix W^{ns} alle Veränderungen, die bei Einführung einer Störstelle im idealen Gitter entstehen. Für eine Leerstelle sind das:

a) die Masse und die Ladung des Teilchens am Ort der Leerstelle verschwinden,

b) die elektronische Struktur des Gitters und die Gitterorte werden im statischen Gleichgewichtszustand verändert.

Im weiteren sollen nur die unter a) genannten Veränderungen berücksichtigt werden. Das entspricht dem Punktionenmodell für die Störung. Nehmen wir die Leerstelle im Ursprung des Koordinatensystems an, so werden die Massen des gestörten Gitters

$$M_k' = \begin{cases} M_k & \text{für } \binom{l}{k} \neq \binom{0}{0} \\ 0 & \text{für } \binom{l}{k} = \binom{0}{0} \end{cases} \tag{2.1}$$

und die Kopplungskonstanten

$$A^{n}_{\kappa\kappa'}\binom{l\ l'}{k\ k'} = \begin{cases} \Phi_{\kappa\alpha'}\binom{l\ l'}{k\ k'} & \text{für } \binom{l}{k} \neq \binom{0}{0} \neq \binom{l'}{k'} \\ 0 & \text{für } \binom{l}{k} = \binom{0}{0} \text{ und oder } \binom{l'}{k'} = \binom{0}{0} \end{cases} \tag{2.2}$$

Hier bezeichnet der Strich die Massen des gestörten Gitters. Mit (2.1) und (2.2) erhalten wir aus (1.6) die Gleichungen des Gitters mit einer Leerstelle

$$\omega^2 z_\alpha \binom{l}{k} = \sum_{\alpha' l' k'} \overset{\circ}{\Phi}{}^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} \qquad (2.3)$$

$$\binom{l}{k} + \binom{0}{0} \neq \binom{l'}{k'}$$

Diese Gleichungen sind in einem gegenüber dem des ungestörten Problems reduzierten Koordinatenraum definiert. Für die Einführung der Greenfunktion ist es notwendig, den Definitionsraum auf die Dimension des idealen Gitterraums zu erweitern. Dazu führen wir fiktive Schwingungsvektoren $z_\alpha \binom{0}{0}$ ein, die identisch verschwinden [12]. Dann wird für $\binom{l}{k} \neq \binom{0}{0}$

$$\omega^2 z_\alpha \binom{l}{k} - \sum_{\alpha' l' k'} \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} = -\sum_{\alpha'} \left[\Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ 0}{k\ 0} z_{\alpha'} \binom{0}{0} - \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{0\ l}{0\ k} z_{\alpha'} \binom{l''}{k''} \right] \qquad (2.4)$$

und für $\binom{l}{k} = \binom{0}{0}$

$$\omega^2 z_\alpha \binom{0}{0} - \sum_{\alpha' l' k'} \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{0\ l'}{0\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} = \omega^2 z_\alpha \binom{0}{0} - \sum_{\alpha' l' k'} \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{0\ l'}{0\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} \qquad (2.5)$$

Die Summen laufen jetzt über alle Gitterkoordinaten des idealen Gitters. Die Gleichung (2.5) ist eine reine Identität, (2.4) und (2.5) lassen sich zusammenfassen zu

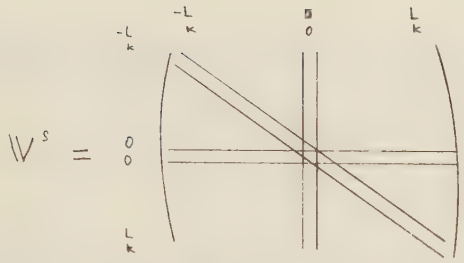
$$\omega^2 z_\alpha \binom{l}{k} - \sum_{\alpha' l' k'} \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} = \sum_{\alpha' l' k'} V^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} z_{\alpha'} \binom{l'}{k'} \qquad (2.6)$$

mit der Störmatrix

$$V^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} = \left[\Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{0\ l'}{0\ k'} \delta_{ll'} \delta_{kk'} - \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{l\ l'}{k\ k'} \delta_{l'0} \delta_{k'0} \right] (1 - \delta_{l0} \delta_{k0})$$

$$+ \left[\omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{l0} \delta_{k0} \delta_{l'0} \delta_{k'0} - \Phi^{s}_{\alpha\alpha'} \binom{0\ l'}{0\ k'} \right] \delta_{l0} \delta_{k0} \qquad (2.7)$$

Das ist eine Matrix, die nur in der Spalte $\binom{0}{0}$ und Zeile $\binom{0}{0}$ sowie in der Hauptdiagonalen nicht verschwindende Elemente besitzt.



Mit dieser Störmatrix wird (1.10) unter Beachtung der Definitionsgleichung (1.9)

(2.8)

$$z_\alpha\binom{l}{k} = z_\alpha\binom{l}{k}\delta_{l0}\delta_{k0} + \sum_{\substack{\alpha' \\ \alpha'' \\ l' \\ k' \neq 0 \\ 0}} \left[\frac{1}{M_{k'}} G_{\alpha\alpha'}\binom{l\,l'}{k\,k'} - \frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}} G_{\alpha\alpha'}\binom{l\,0}{k\,0}\right] \Phi_{\alpha'\alpha''}\binom{0\,l'}{0\,k'} z_{\alpha''}\binom{l'}{k'}$$

Das zerfällt für $\binom{l}{k} = \binom{0}{0}$ in ein System linearer Gleichungen

(2.9)

$$z_\alpha\binom{l}{k} = \sum_{\substack{\alpha' \\ \alpha'' \\ l' \\ k' \neq 0 \\ 0}} \left[\frac{1}{M_{k'}} G_{\alpha\alpha'}\binom{l\,l'}{k\,k'} - \frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}} G_{\alpha\alpha'}\binom{l\,0}{k\,0}\right] \Phi_{\alpha'\alpha''}\binom{0\,l'}{0\,k'} z_{\alpha''}\binom{l'}{k'}$$

mit den Nebenbedingungen

(2.10)

$$0 = \sum \left[\frac{1}{M_{k'}} G_{\alpha\alpha'}\binom{0\,l'}{0\,k'} - \frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}} G_{\alpha\alpha'}\binom{0\,0}{0\,0}\right] \Phi_{\alpha'\alpha''}\binom{0\,l'}{0\,k'} z_{\alpha''}\binom{l'}{k'},$$

die die Gleichungen (2.9) für $\binom{l}{k} = \binom{0}{0}$ ersetzen.

Die dynamischen Gittergleichungen eines Ionenkristalls mit einer Leerstelle lassen sich also mit Hilfe der Greenschen Funktion als reguläre Gittergleichungen mit zusätzlichen Nebenbedingungen formulieren.

3. Symmetriebetrachtungen

Wie Berechnungen der Gitterstatik gezeigt haben, bleibt die volle kubische Symmetrie des ungestörten Kristalls bei Einführung einer Leerstelle erhalten [14]. Daraus folgt, daß die dynamischen Gleichungen (2.4) resp. (2.10) und (2.11) forminvariant gegenüber kubischen Symmetrieoperationen sind.

Die Lösungen der Gleichungen müssen demnach irreduzible Darstellungen dieser Punktgruppe bilden. D.h. wir können sie nach einem vollständigen Satz von Basisfunktionen $\vec{\sigma}(\lambda j s)$ entwickeln

$$z_\kappa\binom{l}{k} = \sum_{\lambda j s} z(\lambda j s; r)\, \sigma_\alpha(\lambda j s; \Omega) \quad . \tag{3.1}$$

Dabei bilden die $\vec{\sigma}(\lambda j s, \Omega)$ eine orthonormierte Basis der irreduziblen Darstellung Γ_λ . j bezeichnet die einzelnen Partner der Basis und s die Vielfachheit, mit der die irreduzible Darstellung Γ_λ in der Gesamtdarstellung enthalten ist. Der Darstellungsraum wird, wie unmittelbar aus den Gleichungen (1.10) ersichtlich ist, durch die nichtverschwindenden Matrixelemente der Störmatrix W^s , d.h. durch die Reichweite der Störung, festgelegt. Ebenso können wir den Kern der Gleichungen (1.10)

$$K_{\kappa\kappa'}\binom{l\,l'}{k\,k'} := \sum_{\kappa''l''\kappa''} G_{\kappa\kappa''}\binom{l\,l''}{k\,k''} V^{s}_{\alpha''\alpha'}\binom{l''\,l'}{k''\,k} \tag{3.2}$$

nach diesem symmetrieangepaßten Basissystem $\vec{\sigma}(\lambda j s)$ entwickeln [15]

$$K_{\alpha\alpha'}\binom{l\,l'}{k\,k'} = \sum_{\lambda j s s'} K(\lambda s s'; r r')\, \sigma_\alpha(\lambda j s; \Omega)\, \sigma_{\alpha'}^{*}(\lambda j s'; \Omega') \tag{3.3}$$

Dabei haben wir uns den Kristall als symmetrieschalenweise um die Störstelle herum aufgebaut vorgestellt. Eine Symmetrieschale definieren wir dabei als Gesamtheit der Gitterpunkte, die bei Anwendung der Symmetrieoperatoren der Punktgruppe des Gitters ineinander übergehen. Bei Anwendung aller Symmetrieelemente einer Gruppe auf einen Gitterpunkt hoher Symmetrie wird die betreffende Symmetrieschale mit einer gewissen Vielfachheit a erzeugt (für die erste Schale im kubischen Gitter z. B. ist a = 8). Die Ionen einer Symmetrieschale liegen also auf einer Kugelschale. Andererseits kann aber eine Kugelschale mehrere Symmetrieschalen enthalten. In (3.1) und (3.3) ist nun $r = r\binom{l}{k}$ der Radius der Symmetrieschale, die das Ion $\binom{l}{k}$ enthält, $\Omega = \Omega\binom{l}{k}$ ist der Raumwinkel, der den Ort des Ions $\binom{l}{k}$ auf der Symmetrieschale festlegt. Setzen wir (3.1) und (3.3) mit (3.2) in die Gleichung (1.10) ein, so erhalten wir unter Beachtung der Orthogonalitätsrelation

$$\sum_{\Omega} \vec{\sigma}^{*}(\lambda j s; \Omega)\, \vec{\sigma}(\lambda' j' s'; \Omega) = \delta_{\lambda\lambda'}\, \delta_{jj'}\, \delta_{ss'} \quad , \tag{3.4}$$

wobei hier über die Winkel der Ionen einer Symmetrieschale summiert wird, die Gleichung

$$z(\lambda j s; r) = \sum_{r'} \sum_{s'} K(\lambda s s'; r r')\, z(\lambda j s'; r') \tag{3.5}$$

Die Dimensionen der zu den einzelnen Symmetrietypen gehörenden Gleichungen werden also durch die Vielfachheit der entsprechenden irreduziblen Darstellung bestimmt. Diese Vielfachheiten werden aber mit länger werdender Reichweite der Störung schnell sehr groß. Ist sie z. B. für die besonders interessante (weil infrarot-aktiv [30]) Γ_4^--Darstellung für nur nächste Nachbar-Wechselwirkung der Störung noch gleich zwei, so wird sie schon bei einer Wechselwirkung bis zu Nachbarn 4. Ordnung gleich 9 [16]. Aber nicht nur die hohen Dimensionen der Gleichungen stehen einer praktischen Auswertung entgegen, sondern auch die Tatsache, daß die Basisfunktionen $\vec{\sigma}(\lambda j s)$ alle einzeln unter großem Aufwand aus den Symmetrieoperationen der Gruppe berechnet werden müssen [17]. Bei der Leerstelle als Störung mit ihrer sich praktisch über den gesamten Kristall erstreckenden Coulombwechselwirkung, kann aus diesen Gründen das oben skizzierte Verfahren nicht zum Erfolg führen. Wir sind aber bei der Lösung der Gleichungen (1.10) auf eine Zerlegung in Gleichungen niederer Dimension angewiesen. Als Ausweg bietet sich hier eine Anlehnung an die kontinuumstheoretische Behandlung. Betrachtet man den Kristall als Kontinuum, so ist hier die volle Drehgruppe die relevante Symmetriegruppe. Ihre irreduziblen Darstellungen sind (in unserem Fall) mit den Vielfachheiten 1 und 2 in der Gesamtdarstellung enthalten. Die zugehörigen Basisfunktionen sind als Eigenfunktionen der infinitesimalen Drehoperatoren bekannt bzw. lassen sich leicht in systematischer Weise konstruieren.

Da jedem Ion ein Schwingungsvektor zugeordnet ist, wird der Darstellungsraum von einem Vektorfeld aufgespannt. Die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe ergeben sich dann als Eigenfunktionen des Operators

der infinitesimalen Drehung eines Vektorfeldes. Es sind die aus der Theorie der Multipolstrahlung bekannten Vektor-Kugelflächenfunktionen [18]

$$\vec{Y}^{M}_{Jl\lambda}(\Omega) := \sum_{m=-l}^{l} \sum_{m'=-1}^{1} c_{l\lambda}(JM; m m')\, Y_{lm}(\Omega)\, \vec{\chi}_{m'} \tag{3.6}$$

Hierin sind die $c_{l\lambda}(JM; m m')$ Klebsch-Gordan-Koeffizienten, die $Y_{lm}(\Omega)$ die skalaren Kugelflächenfunktionen und die $\vec{\chi}_{m'}$ sind definiert durch

$$\vec{\chi}_{1} := -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y) \qquad \vec{\chi}_{0} := \vec{e}_z \qquad \vec{\chi}_{-1} := \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y) \tag{3.7}$$

Die $\vec{Y}^{M}_{Jl\lambda}$ bilden eine Basis der irreduziblen Darstellung $D^{(J)}$ von C_3. M kennzeichnet die Partner und l die Vielfachheit. Dabei nimmt l die Werte $J+1$, J und $J-1$ an. Unterscheidet man die Vektor-Kugelflächenfunktionen noch nach ihrer Parität

$$\vec{Y}^{M}_{Jl\lambda}(I\Omega) = (-)^{l}\, \vec{Y}^{M}_{Jl\lambda}(\Omega) \tag{3.8}$$

(I ist Inversionsoperator), so erkennt man, daß jede irreduzible Darstellung (mit bestimmter Parität) höchstens zweimal in der Gesamtdarstellung enthalten ist. Wir können nun die Schwingungsvektoren nach den $\vec{Y}^{M}_{Jl\lambda}$ entwickeln

$$z_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^{J} \sum_{\lambda=J-1}^{J+1} z(JMl;\tau)\, Y^{M}_{\alpha Jl\lambda}(\Omega) \tag{3.9}$$

und ebenso den Kern

$$K_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \sum_{JMll'} K(Jll';\tau\tau')\, Y^{M}_{\alpha Jl\lambda}(\Omega)\, Y^{*M}_{\alpha' Jl'\lambda}(\Omega') \tag{3.10}$$

Setzen wir diese Entwicklungen in die Gleichungen (1.10) ein, so erhalten wir

$$\sum_{JM\ell} z(JM;r)\, Y^{M}_{\alpha J\ell_1}(\Omega) = \sum_{\substack{\alpha'\ell'\bar{\ell}' \\ J''M''\ell''}} K(\alpha'\ell'\bar{\ell}';r')\, z(J''M''\ell'';r') \times Y^{M'}_{\alpha J'\ell'_1}(\Omega)\, Y^{*M'}_{\alpha' J'\bar{\ell}'_1}(\Omega')\, Y^{M''}_{\alpha' J''\ell''_1}(\Omega') \,. \tag{3.11}$$

Führen wir die Summation über alle Gitterpunkte wieder symmetrieschalenweise durch, dann stoßen wir bei der weiteren Auswertung von (3.11) auf die Summe

$$\sum_{\Omega} \vec{Y}^{*M}_{J\ell_1}(\Omega)\, \vec{Y}^{M'}_{J'\ell'_1}(\Omega) \,, \tag{3.12}$$

die über die Winkel aller auf einer Symmetrieschale liegenden Ionen läuft. Im Kontinuum stellt sie die Orthogonalitätsrelation

$$\int d\Omega\, \vec{Y}^{*M}_{J\ell_1}(\Omega)\, \vec{Y}^{M'}_{J'\ell'_1}(\Omega) = \delta_{JJ'}\,\delta_{MM'}\,\delta_{\ell\ell'} \tag{3.13}$$

dar. Um ihre Bedeutung im diskreten Gitter zu erkennen, schreiben wir sie als

$$a_r^{-1} \sum_{R} \vec{Y}^{*M}_{J\ell_1}(R\Omega)\, \vec{Y}^{M'}_{J'\ell'_1}(R\Omega) \tag{3.14}$$

Hier wird über die Symmetrieoperatoren der O_h -Gruppe summiert. a_r ist die Vielfachheit mit der die Symmetrieschale mit dem Radius r bei Summation über alle 48 Elemente der Gruppe erzeugt wird. Im Anhang I wird das Transformationsverhalten der $\vec{Y}^{M}_{J\ell_1}$ gezeigt. Speziell ist

$$\vec{Y}^{M}_{J\ell_1}(R\Omega) = \sum_{\substack{M' \\ mm'm''}} D^{(J)}(R^{-1})_{M'M}\, C_{\ell_1}(JM';mm')\, Y_{\ell m}(\Omega)\, D^{(1)}(R)_{m'm''}\, \vec{\chi}_{m''} \,. \tag{3.15}$$

Damit ergibt (3.14) unter Beachtung von [19]

$$\sum_{m} D^{(1)*}(R)_{mm'}\, D^{(1)}(R)_{mm''} = \delta_{m'm''} \tag{3.16}$$

$$a_r^{-1} \sum_R \sum_{\bar{M}\bar{M}'} D^{(J)*}(R)_{\bar{M}M}\, D^{(J')}(R)_{\bar{M}'M'}\, \vec{Y}^{*\bar{M}}_{J\bar{M}}(\Omega)\, \vec{Y}^{M'}_{J'\bar{M}'}(\Omega) \tag{3.17}$$

Aus der Gruppentheorie [19] ist bekannt, daß die diskreten Punktgruppen Untergruppen der vollen Drehgruppe bilden. D.h. die irreduziblen Darstellungen $D^{(J)}$ sind zugleich Darstellungen von O_4. Als solche sind sie jedoch im allgemeinen irreduzibel. Die $D^{(J)}$ sind also i. a. direkte Summen der Γ_λ

$$D^{(J)} = \sum^{\oplus} \Gamma_\lambda \tag{3.18}$$

Aus der Orthogonalitätsrelation für die Γ_λ [19]

$$\sum_R \Gamma^*_\lambda(R)_{ij}\, \Gamma_{\lambda'}(R)_{i'j'} = \frac{g}{d_\lambda}\, \delta_{\lambda\lambda'}\, \delta_{ii'}\, \delta_{jj'} \tag{3.19}$$

wo g die Ordnung der Gruppe und d_λ die Dimension der irreduziblen Darstellung Γ_λ ist, läßt sich für (3.17) bzw. (3.12) sofort aussagen

$$\sum_\Omega \vec{Y}^{*M}_{J\lambda}(\Omega)\, \vec{Y}^{M'}_{J'\lambda'}(\Omega) = \mathcal{N}\, \delta_{JJ'}\, \delta_{MM'}\, \delta_{\lambda\lambda'} \tag{3.20}$$

wenn für $J \neq J'$ aus (3.18) folgt $\lambda \neq \lambda'$. $\mathcal{N}$ ist die Normierungskonstante $\frac{n_r}{4\pi}$ (s. A I), wobei n_r die Anzahl der Ionen auf der Symmetrieschale mit dem Radius r bedeutet. Die Zerlegung (3.18) hat Bethe in seiner berühmten Arbeit über die Termaufspaltung in Kristallen [20] durchgeführt. Sie lautet bei Beachtung der Parität für die irreduziblen Darstellungen mit den Drehimpulszahlen $J = 0, \ldots, 4$

$$D^{(0)} = \Gamma_1^+$$

$$D^{(1)} = \Gamma_4^-$$

$$D^{(2)} = \Gamma_3^+ \oplus \Gamma_5^+$$

$$D^{(3)} = \Gamma_2^- \oplus \Gamma_4^- \oplus \Gamma_5^-$$

$$D^{(4)} = \Gamma_1^+ \oplus \Gamma_3^+ \oplus \Gamma_4^+ \oplus \Gamma_5^+$$

Hieraus erkennt man, daß (3.20) gilt, wenn $J, J' = 0, 1, 2$. Speziell erhalten wir mit (3.20) für die lokalisierten Schwingungen vom S -Typ, d. h. $J = 0$, $M = 0$, $l = 1$, wenn wir die Entwicklungen (3.9) und (3.10) nach dem Glied für $J = 3$ abbrechen, die eindimensionale Integralgleichung

$$z(001;r) = \sum_{r'} \frac{n_{r'}}{4\pi} K(011;rr')\, z(001;r') \quad . \tag{3.21}$$

Für den P -Typ, d.h. $J = 1$; $M = -1, 0, 1$; $l, l' = 0, 2$, erhalten wir die zweidimensionale Gleichung

$$z(1Ml;r) = \sum_{r'} \frac{n_{r'}}{4\pi} \sum_{l'=0,2} K(1ll';rr')\, z(1Ml';r') \quad , \tag{3.22}$$

wenn wir die Entwicklungen (3.9) und (3.10) nach dem Glied für $J = 2$ abbrechen.

4. Greensche Funktion in der Symmetriedarstellung

Die in Gleichung (1.9) eingeführte Greensche Funktion des idealen Gitters wird gewöhnlich dargestellt durch [1]

$$G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l\,l' \\ k\,k' \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \sum_{k\lambda} \frac{s_\alpha(\kappa|k\lambda)\; s^*_{\alpha'}(\kappa'|k\lambda)}{\omega^2 - \omega^2(k\lambda)}\; e^{ik\left(R\binom{l}{\kappa} - R\binom{l'}{\kappa'}\right)} \tag{4.1}$$

Dabei sind die $s_\alpha(\kappa|k\lambda)$ die Polarisationsvektoren des idealen Gitters und $\omega^2(k\lambda)$ die zugehörigen Frequenzen. Während die Wellenvektoren k sich den Punkten des reziproken Gitters zuordnen lassen, also durch die geometrische Struktur des Kristalls festgelegt sind, hängen sowohl die Polarisation wie auch die Frequenz der Wellen von den speziellen Bindungskräften im Kristall ab. Im allgemeinen können sie nicht in analytisch geschlossener Form angegeben werden. Für die praktische Anwendung, speziell für die Berechnung der Greenschen Funktion, ist es jedoch unerläßlich. Für Alkalihalogenidkristalle lassen sich die Eigenfrequenzen aber in guter Näherung in zwei longitudinalen und zwei je zweifach entarteten transversalen Zweigen anordnen [21]. Die zugehörigen Polarisationsvektoren lassen sich dann schreiben als

$$\vec{s}\,(\kappa\,|\,k\lambda) \;=\; a(\kappa\,|\,k\lambda)\;\vec{e}\,(\hat{k}\lambda) \tag{4.2}$$

mit den Einheitsvektoren

(4.3)

$$\vec{e}\,(\hat{k}\lambda) = \begin{cases} \sin\vartheta_k\cos\varphi_k\,,\ \sin\vartheta_k\sin\varphi_k\,,\ \cos\vartheta_k & \text{für } \lambda = 1,4 \text{ long} \\ -\cos\vartheta_k\cos\varphi_k\,,\ -\cos\vartheta_k\sin\varphi_k\,,\ \sin\vartheta_k & \lambda = 2,5 \text{ tra} \\ \sin\varphi_k\,,\ -\cos\varphi_k\,,\ 0 & \lambda = 3,6 \end{cases}$$

k, ϑ_k und φ_k sind die sphärischen Koordinaten im k-Raum. Die skalaren reellen Funktionen $a(\kappa\,|\,k\lambda)$ hängen gemäß

$$a^2_{ak}\,(o\,|\,kj) \;=\; \frac{1}{M_o+M_\kappa}\;\frac{M_o\,\omega^2_{op}(kj) - M_\kappa\,\omega^2_{ak}(kj)}{\omega^2_{op}(kj) - \omega^2_{ak}(kj)}$$

und (4.4)

$$a^2_{ak}\,(1\,|\,kj) \;=\; \frac{1}{M_o+M_\kappa}\;\frac{M_\kappa\,\omega^2_{op}(kj) - M_o\,\omega^2_{ak}(kj)}{\omega^2_{op}(kj) - \omega^2_{ak}(kj)}$$

sowie

$$a^2_{op}\,(\kappa\,|\,kj) \;=\; \frac{1}{a^2_{ak}\,(\kappa\,|\,kj)} \tag{4.5}$$

nur von den Massen M_K und den Eigenfrequenzen $\omega^2(k\lambda)$ ab. Mit (4.2) wird jetzt unter Berücksichtigung der zweifachen Entartung der transversalen Schwingungen

$$G_{\alpha\alpha'}\binom{l\,l'}{\kappa\,\kappa'} = \frac{1}{N}\sum_{\substack{k \\ \mu = op,\,ak}}\Bigg[\left\{\frac{a_\mu(\kappa\,|\,k1)\,a_\mu(\kappa'\,|\,k1)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k1)} - \frac{a_\mu(\kappa\,|\,k2)\,a_\mu(\kappa'\,|\,k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}\right\} e_\alpha(\hat{k}1)\,e_{\alpha'}(\hat{k}$$

(4.6)

$$+\;\frac{a_\mu(\kappa\,|\,k2)\,a_\mu(\kappa'\,|\,k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}\;\delta_{\alpha\alpha'}\Bigg]\;e^{ik\,(\mathfrak{R}(l_\kappa)-\mathfrak{R}(l'_{\kappa'}))}$$

Wir entwickeln hierin die ebenen Wellen nach Partialwellen

$$e^{ikR} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{k}) \tag{4.7}$$

und benützen die Relation [22]

([22], B-9)

$$\vec{e}(\hat{k}1)\, Y_{lm}(\hat{k}) = -\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}\, \vec{Y}^{\,m}_{l\,l+1\,1}(\hat{k}) + \sqrt{\frac{l}{2l+1}}\, \vec{Y}^{\,m}_{l\,l-1\,1}(\hat{k})$$

sowie die in Anhang I bewiesene Beziehung

(A.I.2)

$$\sum_m Y_{\alpha\, l\, l'\, 1}^{\,m}(\hat{k})\, Y_{lm}(\hat{r}) = (-)^{l'-l} \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'm'}(\hat{k})\, Y^{*\,m'}_{\alpha\, l'\, l\, 1}(\hat{r})$$

um (4.6) umzuschreiben in

$$G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l\, l' \\ k\, k' \end{pmatrix} = \frac{16\pi^2}{N} \sum_{k\mu} \left[\left\{ \frac{a_\mu(k|k1)\, a_\mu(k'|k1)}{\omega^2 - \omega^2_\mu(k1)} \cdots \frac{a_\mu(k|k2)\, a_\mu(k'|k2)}{\omega^2 - \omega^2_\mu(k2)} \right\} \times \right.$$

$$\times \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} i^{l-l'} Y_{lm}(\hat{k})\, Y^*_{l'm'}(\hat{k}) \left(\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}\, j_{l+1}(kr)\, Y^{*\,m}_{\alpha\, l\, l+1\, 1}(\hat{r}) + \sqrt{\frac{l}{2l+1}}\, j_{l-1}(kr)\, Y^{*\,m}_{\alpha\, l\, l-1\, 1}(\hat{r}) \right)$$

$$\times \left(\sqrt{\frac{l'+1}{2l'+1}}\, j_{l'+1}(kr')\, Y^{\,m'}_{\alpha' l' l'+1\, 1}(\hat{r}') + \sqrt{\frac{l'}{2l'+1}}\, j_{l'-1}(kr')\, Y^{\,m'}_{\alpha' l' l'-1\, 1}(\hat{r}') \right) \tag{4.8}$$

$$\left. + \frac{a_\mu(k|k2)\, a_\mu(k'|k2)}{\omega^2 - \omega^2_\mu(k2)}\, \delta_{\alpha\alpha'} \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} i^{l-l'} Y_{lm}(\hat{k})\, Y^*_{lm}(\hat{k})\, j_l(kr)\, j_{l'}(kr')\, Y_{lm}(\hat{r})\, Y^*_{l'm'}(\hat{r}') \right]$$

Führen wir jetzt den Übergang zum kontinuierlichen k-Raum durch die Ersetzung

$$\frac{1}{N}\sum_{k} \longrightarrow \frac{V_0}{(2\pi)^3}\int_{1.BZ.} dk \qquad (4.9)$$

(mit V_0 als Volumen der Elementarzelle) durch, so läßt sich die Integration über den Winkelanteil sofort ausführen, wenn wir die Frequenzen $\omega(k\lambda)$ und damit auch die Funktionen $a(\kappa|k\lambda)$ nur vom Betrag von k abhängen lassen. Unter Berücksichtigung von

$$\delta_{\alpha\alpha'}\sum_{m} Y^{*}_{lm}(\Omega)\,Y_{lm}(\Omega') = \sum_{M} Y^{*M}_{\alpha\, Jl1}(\Omega)\,Y^{M}_{\alpha'\, Jl1}(\Omega') \qquad (4.10)$$

erhalten wir schließlich die Entwicklung der Greenschen Funktion nach Vektor-Kugelflächenfunktionen

$$G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \sum_{J=0}^{\infty}\sum_{M=-J}^{J}\sum_{\lambda,\lambda'=J-1}^{J+1} G(Jll';rr')\,Y^{*M}_{\alpha\, Jl1}(\Omega)\,Y^{M}_{\alpha'\, Jl'1}(\Omega') \qquad (4.11)$$

mit

$$G(JJJ;rr') := \frac{2V_0}{\pi}\sum_{\mu}\int_0^{\frac{\pi}{2V_0}} dk\,k^2\,\frac{a_\mu(\kappa|k2)\,a_\mu(\kappa'|k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}\,j_J(kr)\,j_J(kr')$$

$$G(JJ{+}1\,J{+}1;rr') := \frac{2V_0}{\pi}\sum_{\mu}\int_0^{\frac{\pi}{2V_0}} dk\,k^2\left[\frac{a_\mu(\kappa|k1)\,a_\mu(\kappa'|k1)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k1)}(J{+}1)+\frac{a_\mu(\kappa|k2)\,a_\mu(\kappa'|k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}J\right]\frac{1}{2J+1}\,j_{J+1}(kr)\,j_{J+1}(kr')$$

$$G(JJ{+}1\,J{-}1;rr') := \frac{2V_0}{\pi}\sum_{\mu}\int_0^{\frac{\pi}{2V_0}} dk\,k^2\left[\frac{a_\mu(\kappa|k1)\,a_\mu(\kappa'|k1)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k1)}J+\frac{a_\mu(\kappa|k2)\,a_\mu(\kappa'|k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}(J{+}1)\right]\frac{1}{2J+1}\,j_{J-1}(kr)\,j_{J-1}(kr')$$

$$G(JJ{\pm}1\,J{\mp}1;rr') := \frac{2V_0}{\pi}\sum_{\mu}\int_0^{\frac{\pi}{2V_0}} dk\,k^2\left[\frac{a_\mu(\kappa|k1)\,a_\mu(\kappa'|k1)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k1)}-\frac{a_\mu(\kappa|k2)\,a_\mu(\kappa|k2)}{\omega^2-\omega^2_\mu(k2)}\right]\frac{\sqrt{J(J+1)}}{2J+1}\,j_{J\mp1}(kr)\,j_{J\pm1}(kr')$$

(4.12)

$$G(JJJ{\pm}1;rr') = G(JJ{\pm}1\,J;rr') = 0$$

Speziell ergibt sich für $\mathcal{R}(l_k) = \mathcal{R}(l_0) = 0$ **wegen** $j_J(0) = \delta_{J0}$

$$G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = G(100;r) \sum_M Y^{*M}_{\alpha 101} Y^{M}_{\alpha' 101}(\varrho) + G(102;r) \sum_M Y^{*M}_{\alpha 101} Y^{M}_{\alpha' 121}(\varrho) \tag{4.13}$$

mit

$$G(100;r) := \frac{2V_0}{\pi} \frac{1}{3} \sum_{\hat{\mu}} \int dk\, k^2 \, \frac{a(0|k1)\, a(k|k1)}{\omega^2 - \omega^2(k1)} \, j_0(kr) \tag{4.14}$$

$$G(102;r) := \frac{2V_0}{\pi} \frac{\sqrt{2}}{3} \sum_{\hat{\mu}} \int dk\, k^2 \left[\frac{a_\mu(0|k1)\, a_\mu(k|k1)}{\omega^2 - \omega^2_\mu(k1)} - \frac{a_\mu(0|k2)\, a_\mu(k|k2)}{\omega^2 - \omega^2_\mu(k2)} \right] j_2(kr)$$

5. Kopplungsmatrix in der Symmetriedarstellung

Die Kopplungsmatrix $\Phi_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$ des idealen Kristalls in der harmonischen Näherung ist analog zu $A^n_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$ als Entwicklungskoeffizient zweiter Ordnung der Taylorentwicklung der Kristallenergie an den Gleichgewichtslagen der Gitterkerne definiert. Für den Ionenkristall im Punktionenmodell [23] läßt sich die Gitterenergie Φ schreiben als

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa \\ l'\kappa'}} \varphi\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \tag{5.1}$$

mit $l_\kappa \neq l'_{\kappa'}$

$$\varphi\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \frac{e_\kappa e_{\kappa'}}{|\mathcal{R}(l_\kappa) - \mathcal{R}(l'_{\kappa'})|} + \frac{b_{\kappa\kappa'}}{|\mathcal{R}(l_\kappa) - \mathcal{R}(l'_{\kappa'})|^\eta} \tag{5.2}$$

Der erste Term in (5.2) stellt die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Ionen (l_κ) und $(l'_{\kappa'})$ dar, der zweite den Abstoßungsterm in der Fassung von Pauling [24]. $b_{\kappa\kappa'}$ und η sind empirische Konstanten. Mit (5.1) und (5.2) ergibt sich die Kopplungsmatrix zu

$$\Phi_{\kappa\kappa'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \bar{V}^\kappa_{\nu\kappa} \bar{V}^{\kappa'}_{\nu'\kappa'} \left[\frac{e_\kappa e_{\kappa'}}{|\mathcal{R}(l_\kappa) - \mathcal{R}(l'_{\kappa'})|} + \frac{b_{\kappa\kappa'}}{|\mathcal{R}(l_\kappa) - \mathcal{R}(l'_{\kappa'})|^\eta} \right] \tag{5.3}$$

$\mathcal{R}(l_\kappa) = \mathcal{R}^n(l_\kappa)$

Für die Potentialfunktion $\frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|}$ wollen wir nun die Entwicklung [25]

$$\frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega') \tag{5.4}$$

einsetzen. Mit den Beziehungen [22]

$$\nabla Y_{lm} = \frac{l}{r} \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \vec{Y}_{l\,l+1\,1}^{\,m} + \frac{l+1}{r} \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \vec{Y}_{l\,l-1\,1}^{\,m} \qquad ([22], B-8)$$

und

$$\hat{\mathfrak{r}} Y_{lm} = -\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \vec{Y}_{l\,l+1\,1}^{\,m} + \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \vec{Y}_{l\,l-1\,1}^{\,m} \qquad ([22], B-9)$$

läßt sich dann (5.3) schreiben als

$$\begin{aligned}
\Phi_{\kappa\alpha'}\binom{l\,l'}{\kappa\,\kappa'} = 4\pi \Bigg[& e_\kappa e_{\kappa'} \sum_{lm} \frac{r^{l-1}}{r'^{l+2}} \sqrt{l(l+1)}\; Y_{\alpha\, l\,l-1\,1}^{\,m}(\Omega)\, Y_{\alpha'\, l\,l+1\,1}^{*\,m}(\Omega') \\
& + b_{\kappa\kappa'} \Bigg\{ \eta(\eta-1)\, 4\pi \Big(4\pi \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \frac{r^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}(\Omega)\, Y_{lm}(\Omega') \Big)^{\eta-2} \\
& \times \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} \frac{r^{l\,l'\,l-1}}{r'^{l+l'+3}} \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \sqrt{\frac{l'}{2l'+1}}\; Y_{lm}(\Omega) Y_{\alpha\, l'\,l'-1\,1}^{\,m'}(\Omega) Y_{\alpha'\, l\,l+1\,1}^{*\,m}(\Omega') Y_{l'm'}(\Omega') \\
& + 4\pi\eta \Big(4\pi \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \frac{r^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}(\Omega)\, Y_{lm}^*(\Omega') \Big)^{\eta-1} \\
& \times \sum_{lm} \frac{r^{l-1}}{r'^{l+2}} \sqrt{l(l+1)}\; Y_{\alpha\, l\,l-1\,1}^{\,m}(\Omega)\, Y_{\alpha'\, l\,l+1\,1}^{*\,m}(\Omega')
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Hierin haben wir $r < r'$ angenommen. (5.5) vereinfacht sich für $\mathcal{K}(l_0) = \mathcal{K}(l_0^0) = 0$ zu

(5.6)

$$\Phi_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & k \end{pmatrix} = \phi(100;r) \sum_{M} Y^{M}_{\alpha 101}\, Y^{*M}_{\alpha' 101}(\Omega) + \phi(102;r) \sum_{M} Y^{M}_{\alpha 101}\, Y^{*M}_{\alpha' 121}(\Omega)$$

mit

$$\phi(100;r) = -\frac{4\pi}{3}\,\frac{\eta(\eta-1)\,b_{0k}}{r^{\eta+2}} \tag{5.7}$$

und

$$\phi(102;r) = \frac{4\pi}{r^3}\sqrt{\frac{1}{2}}\left[e_0 e_k + \frac{\eta(\eta+2)\,b_{0k}}{3\,r^{\eta-1}} \right]$$

6. Ausreduzierte Schwingungsgleichungen

Wir können jetzt daran gehen, die Gittergleichungen (2.9) mit (2.10) für den speziellen Fall der Leerstelle auf die Form der allgemeinen Gleichungen (3.21) und (3.22) zu bringen. Dazu setzen wir die in den beiden vorhergehenden Abschnitten durchgeführten Entwicklungen nach Vektor-Kugelflächenfunktionen in (2.9) ein.

(6.1)

$$\sum_{JM\ell} z(JM\ell;r)\, Y^{M}_{\alpha J\ell 1}(\Omega) = \sum_{\substack{\alpha'\ell' \\ k' \neq 0}} \frac{1}{4\pi} \Bigg\{ \frac{1}{M_{k'}} \Bigg[\phi(100;r') \sum_{\substack{J'M' \\ \ell'\ell''}} G(J'\ell'\ell'';rr')\, Y^{M'}_{\alpha J'\ell' 1}(\Omega)\, Y^{*M'}_{\alpha' J'\ell'' 1}(\Omega')$$

$$+ 4\pi\, \phi(102;r') \sum_{\substack{\alpha'' J'M'M'' \\ \ell'\ell''}} G(J'\ell'\ell'';rr')\, Y^{M'}_{\alpha J'\ell' 1}(\Omega)\, Y^{*M'}_{\alpha'' J'\ell'' 1}(\Omega')\, Y^{M''}_{\alpha'' 101}\, Y^{*M''}_{\alpha' 121}(\Omega') \Bigg]$$

$$- \frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}} \Bigg[G(100;r)\,\phi(100;r') \sum_{M'} Y^{M'}_{\alpha 101}\, Y^{*M'}_{\alpha 101} + G(100;r)\,\phi(102;r') \sum_{M'} Y^{M'}_{\alpha 101}\, Y^{*M'}_{\alpha' 121}(\Omega')$$

$$+ G(102;r)\,\phi(100;r')\sum_{M'} Y_{\alpha\,12\,1}^{M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,10\,1}^{*\,M'} + G(102;r)\,\phi(102;r')\sum_{M'} Y_{\alpha\,12\,1}^{M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,12\,1}^{*\,M'}(\Omega')\Big]$$

$$\times \sum_{J'''M'''l'''} z(J'''M'''l''';r')\;\; Y_{\alpha'\,J'''l'''\,1}^{M'''}(\Omega') \qquad (6.1)$$

Multiplizieren wir die Gleichung mit $Y_{\alpha\,011}^{\,0}(\Omega)$ durch und summieren über α sowie über die Winkel Ω der Ionen einer Symmetrieschale, so können wir die Orthogonalitätsrelation (3.20) anwenden, wenn wir die Entwicklungen von $G_{\alpha\alpha'}(l_k l_{k'})$ und $z_\alpha(l_k)$ nach dem Glied für $J=3$ abbrechen. Unter Beachtung von

(A.I.3)

$$\sum_{\Omega}\sum_{\alpha\alpha'M'} Y_{\alpha\,011}^{*\,0}(\Omega)\,Y_{\alpha\,101}^{M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,12\,1}^{*\,M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,J\,1\,1}^{M}(\Omega) = -\frac{n_r}{16\pi^2}\sqrt{2}\;\hat{c}_{J0}\,\hat{c}_{M0}\,\hat{c}_{ll}$$

für $J=0,\dots,3$

erhalten wir schließlich die Gleichungen für die lokalisierten S-Schwingungen in der ausreduzierten Form zu

(6.2)

$$z(001;r) = \frac{1}{16\pi^2}\sum_{r'} n_{r'}\,\frac{1}{h_{lk'}}\Big\{\phi(100,r') - \sqrt{2}\,\phi(102,r')\Big\}\,G(011,rr')\;z(001,r')$$

Multiplizieren wir (6.1) mit $Y_{\alpha\,101}^{\,\bar M}(\Omega)$ durch und summieren anschließend über α und Ω, so müssen wir jetzt die Entwicklungen von $G_{\alpha\alpha'}(l_k l_{k'})$ und $z_\alpha(l_k)$ schon nach dem Glied für $J=2$ abbrechen, um die Orthogonalitätsrelation (3.20) anwenden zu können. Mit den Beziehungen (für $J=0,1,2$)

(A.I.4)

$$\sum_{\Omega}\sum_{\alpha\alpha'M'} Y_{\alpha\,101}^{*\,\bar M}(\Omega)\,Y_{\alpha\,101}^{M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,12\,1}^{*\,M'}(\Omega)\,Y_{\alpha'\,J\,1\,1}^{M}(\Omega) = \frac{n_r}{16\pi^2}\,\hat{c}_{J1}\,\hat{c}_{\bar M M}\,\hat{c}_{l2}$$

und

$$\sum_{\Omega}\sum_{\alpha\alpha' M'} Y^{*\bar{M}}_{\alpha 12 1}(\Omega) Y^{M'}_{\alpha 10 1}(\Omega) Y^{*M'}_{\alpha' 12 1}(\Omega) Y^{M}_{\alpha' 11 1}(\Omega) = \frac{n_r}{16\pi^2}\,\delta_{J1}\,\delta_{M\bar{M}}\left\{\delta_{l0}-\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\delta_{l2}\right\} \quad \text{(A.I.5)}$$

ergibt sich

$$z(1M0,r) = \frac{1}{16\pi^2}\sum_{r'} n_{r'}\left[\left\{\frac{1}{M_{k'}}\left[\phi(100;r')\,G(100,r;r') + \phi(102,r')\,G(102\,rr')\right]-\right.\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}}\,\phi(100;r')\,G(100;r)\right\} z(1M0;r') \qquad (6.3)$$

$$+\left\{\frac{1}{M_{k'}}\left[\phi(100;r')\,G(102;rr') + \phi(102;r')\left(G(100;rr')-\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,G(102,rr')\right)\right]\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}}\,\phi(102;r')\,G(100;r)\right\} z(1M2;r')$$

Bei Multiplikation von (6.1) mit $Y^{\bar{M}}_{\alpha\,12\,1}(\Omega)$ führen die analogen Operationen auf

$$z(1M2,r) = \frac{1}{16\pi^2}\sum_{r'} n_{r'}\left[\left\{\frac{1}{M_{k'}}\left[G(120;rr')\,\phi(100;r') + G(122,rr')\,\phi(102,r')\right]\right.\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}}\,G(102;r)\,\phi(100;r')\right\} z(1M0;r') \qquad (6.4)$$

$$+\left\{\frac{1}{M_{k'}}\left[G(122;rr')\left(\phi(100,r')-\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\phi(102,r')\right) + G(120,rr')\,\phi(102,r')\right]\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{M_0 M_{k'}}}\,G(102;r)\,\phi(102;r')\right\} z(1M2;r')$$

(6.3) und (6.4) bilden zusammen das Gleichungssystem für die lokalisierten P -Schwingungen. Zugleich erkannt man, daß die $z(1Ml)$ unabhängig von M sind. Also

$$z_\alpha^P(l_k) := z(10;r)\sum_M Y^M_{\alpha 10 1}(\Omega) + z(12;r)\sum_M Y^M_{\alpha 12 1}(\Omega) \qquad (6.5)$$

Aus den Nebenbedingungen (2.10), denen alle Lösungen $z_\alpha(k)$ von (2.9) genügen müssen, lassen sich auf analoge Weise Bedingungen für die Entwicklungskoeffizienten $z(JM\ell)$ ableiten. In derselben Näherung ergibt sich

$$0 = \sum_r \frac{n_r}{4\pi}\Big[\Big\{\frac{1}{4\pi}\frac{1}{M_K}\Big(G(100;r)\,\phi(100,r) + G(102;r)\,\psi(102,r)\Big) - \frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}}\,G_{\alpha\alpha}(00)\,\phi(100,r)\Big\} z(10$$

$$+\Big\{\frac{1}{4\pi}\frac{1}{M_K}\Big(G(100;r)\,\phi(102,r) + G(102;r)\Big\{\psi(100,r) - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\phi(102,r)\Big\}\Big)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}}\,G_{\alpha\alpha}(00)\,\phi(102;r)\Big\}\,z(12;r) \qquad (6.6)$$

Hier tauchen nur noch die Koeffizienten der P-Schwingungen auf. D.h. die Nebenbedingungen (2.10) stellen also nur für Schwingungen dieses Symmetrietyps einschränkende Bedingungen dar.

7. Eigenwertberechnung

Als Anwendung und Test unseres Verfahrens wollen wir jetzt die Eigenfrequenzen eines Kaliumjodidkristalls mit einer Anionenlücke berechnen. Wir wählen KJ, weil es erstens neben KBr der einzige Alkalihalogenidkristall mit $NaCl$-Struktur ist, für den experimentelle Ergebnisse [3] vorliegen, und zweitens wegen seiner großen Bandlücke den Näherungen, die wir bei der Berechnung der Greenschen Funktion machen, um den Rechenaufwand gering zu halten, entgegenkommt und deshalb gute Ergebnisse erwarten läßt.

7.1 S-Schwingungen

Die Gleichung (6.2) für die S-Schwingungen schreiben wir jetzt in der Form

$$z(01;r) = \sum_{r'} n_{r'}\,K(011;rr')\,z(01;r') \qquad (7.1)$$

mit dem Kern

$$K(011;rr') := \frac{1}{16\pi^2}\,\frac{1}{M_{k'}}\left\{\phi(100;r') - \sqrt{2}\,\phi(102;r')\right\} G(011,rr') \quad (7.2)$$

Hierin sind $r = r_0\sqrt{\nu}$ und $r' = r_0\sqrt{\nu'}$ mit $\nu,\nu' = 1, \ldots, \infty$ die Radien der verschiedenen Symmetrieschalen. r_0 ist der Gitterabstand. Die Gleichung (7.1) hat die Form einer Fredholmschen Integralgleichung zweiter Art. Zu ihrer Lösung bietet sich die Fredholmtheorie [26] an. Sie gibt als erste Näherung der Eigenwertgleichung die Bedingung an

$$1 - Sp\,K \equiv 1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} m_\nu\, K(011;rr)\Big|_{r=r_0\sqrt{\nu}} = 0 \quad (7.3)$$

In dieser Näherung werden also nur die Diagonalelemente des Kerns benötigt. Der Entwicklungskoeffizient $G(011,rr)$ der Greenschen Funktion ergibt sich aus (4.12) zu

$$G(011;rr) = \frac{2V_0}{\pi}\sum_{\mu}' dk\,k^2\,\frac{a_\mu^2(\kappa|k1)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(k1)}\,j_1^2(kr) \quad (7.4)$$

Das Auftreten des Branchenindex 1 allein zeigt an, daß zu $G(011;rr')$ nur longitudinale Schwingungen beitragen. Um den rechentechnischen Aufwand bei der weiteren Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $G(Jll')$ möglichst gering zu halten, wollen wir jetzt das in Wirklichkeit sehr komplizierte Spektrum des idealen Ionenkristalls durch ein stark vereinfachtes ersetzen. Dazu nehmen wir die optischen Schwingungen als vollständig entartet an

$$\omega_{op}(kj) \equiv \omega_0 \quad (7.5)$$

Die Frequenzen der akustischen Schwingungen nehmen wir als nur vom Betrag des Wellenvektors abhängig an

$$\omega_{ak}(kj) \equiv c_1\,|k| \quad (7.6)$$

Dieses Spektrum erhält man z. B. in erster Näherung mit der Methode der langen Wellen [24]. Dabei wählen wir ω_0 als untere Kante des optischen Bandes und bestimmen c_1 so, daß $c_1 k_{max}$ mit der oberen Kante des

akustischen Bandes übereinstimmt. Entwickeln wir den Quotienten von (7.4) nach k und brechen nach dem Glied mit k^2 ab, so erhalten wir mit (5.7) schließlich

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu K(\omega_1, r_\nu) = \lambda_F \Bigg[\sum_{\nu=1,5,\ldots} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} \Bigg\{ 2 - \frac{b_{01}\, \eta(\eta+1)}{r_0^{\eta-1}\, \sqrt{\nu}^{\eta-1}} \Bigg\}$$

$$\times \Bigg\{ \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{M_0}{M_1} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2} \right) J_1(r) + \frac{1}{\omega^2} \frac{c_1^2}{r_0^2} \frac{1}{M_1} \frac{M_0\omega^2 - M_1\omega_0^2}{\omega^2(\omega^2-\omega_0^2)} J_2(r) \Bigg\}$$

$$- \sum_{\nu=2,4,\ldots} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} \Bigg\{ 2 + \frac{b_{00}\, \eta(\eta+1)}{r_0^{\eta-1}\, \sqrt{\nu}^{\eta-1}} \Bigg\} \tag{7.7}$$

$$\times \Bigg\{ \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{M_1}{M_0} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2} \right) J_1(r) + \frac{1}{\omega^2} \frac{c_1^2}{r_0^2} \frac{1}{M_0} \frac{M_1\omega^2 - M_0\omega_0^2}{\omega^2(\omega^2-\omega_0^2)} J_2(r) \Bigg\} \Bigg]$$

mit der Konstanten

$$\lambda_F := \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{M_0 + M_1} \frac{e^2}{r_0^3} \tag{7.8}$$

und den Integralen

$$J_1(r) := r_0^3 \int_0^{\frac{\pi}{2r_0}} dk\, k^2\, j_1^2(kr) = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{\nu^2} \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\nu}\right) + \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} \sin(\pi\sqrt{\nu}) + \frac{\pi}{4} \frac{1}{\nu}$$

und

$$J_2(r) := r_0^5 \int_0^{\frac{\pi}{2r_0}} dk\, k^4\, j_1^2(kr) = -\frac{5}{8} \frac{1}{\sqrt{\nu}^5} \sin(\pi\sqrt{\nu}) + \frac{\pi}{8} \frac{1}{\nu^2} \left(2 + 3\cos(\pi\sqrt{\nu})\right)$$

$$+ \frac{\pi^2}{16} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} \sin(\pi\sqrt{\nu}) + \frac{\pi^3}{48} \frac{1}{\nu} \quad . \tag{7.9}$$

Die Summen $\sum_{\nu=1,3,\ldots}$ bzw. $\sum_{\nu=2,4,\ldots}$ in (7.7) laufen über die ν der Radien der Symmetrieschalen, die von Kationen bzw. Anionen besetzt sind. Berücksichtigen wir die 50 nächsten Schalen, so nehmen die auftretenden Summen folgende

Verte an

$$\sum_{\nu=1}^{43} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_1(r_0\sqrt{\nu}) = 1{,}853 \qquad \sum_{\nu=1}^{5} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_1(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}897$$

$$\sum_{\nu=2}^{44} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_1(r_0\sqrt{\nu}) = 1{,}511 \qquad \sum_{\nu=2}^{6} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_1(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}056$$

$$\sum_{\nu=1}^{43} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_2(r_0\sqrt{\nu}) = 2{,}744 \qquad \sum_{\nu=1}^{5} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_2(r_0\sqrt{\nu}) = 1{,}527$$

$$\sum_{\nu=2}^{44} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_2(r_0\sqrt{\nu}) = 2{,}144 \qquad \sum_{\nu=2}^{6} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_2(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}090$$

etzen wir für KJ folgende Konstanten in (7.7) ein

$m_0 = M_J = 210{,}66 \cdot 10^{-24}$ g $\qquad M_1 = M_K = 64{,}91\ 10^{-24}$ g

$r_J = 2{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm $\qquad r_K = 1{,}33 \cdot 10^{-8}$ cm

$r_0 = 3{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm

$\omega_0 = 1{,}83 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ [27] $\qquad c_1 k_{max} = 1{,}35 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ [27]

$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ cm$^{3/2}$ g$^{1/2}$ s^{-1} $\qquad \eta = 9$ [24]

$\frac{a_{01}}{r_0^8} = 0{,}027$ [24] $\qquad \frac{b_{00}}{e^2 r_0^8} = 0{,}110$ [24]

so erhalten wir wegen (7.3) für die Frequenz der lokalisierten - -Schwingungen die Bedingungsgleichung

$$1 = \lambda_F \left[\left(3{,}852 + 3{,}095 \frac{1}{\omega^2} + 8{,}451 \frac{10^{26} s^{-2}}{\omega^4} \right) \frac{1}{\omega^2 - \omega_1^2} - 2{,}105 \frac{1}{\omega^2} \right] \quad (7.10)$$

Im Frequenzbereich der Bandlücke hat die Gleichung (7.10) keine Lösung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen des Raman-Spektrums des F-Zentrums in KJ von Benedek und Mulazzi [11], die T_1^+-Schwingungen nur als Resonanzschwingungen im Frequenzbereich der Bänder, nicht aber als lokalisierte Schwingungen in der Lücke fanden.

7.2 P-Schwingungen

Das Gleichungssystem (6.3) und (6.4) läßt sich in Operatorschreibweise darstellen als

$$z_0^P = \mathcal{K}_{00}^P z_0^P + \mathcal{K}_{02}^P z_2^P \quad (7.11)$$

$$z_2^P = \mathcal{K}_{20}^P z_0^P + \mathcal{K}_{22}^P z_2^P$$

Die erste Gleichung läßt sich als inhomogene Gleichung

$$z_0^P = f_0 + \mathcal{K}_{00}^P z_0^P$$

nach z_0^P auflösen

$$z_0^P = f_0 + \overline{\mathcal{K}}_{00} f_0$$

und in die zweite Gleichung von (7.11) einsetzen

$$z_2^P = \left[\mathcal{K}_{20}^P \mathcal{K}_{02}^P + \mathcal{K}_{20}^P \overline{\mathcal{K}} \mathcal{K}_{02}^P + \mathcal{K}_{22}^P \right] z_2^P \quad (7.12)$$

Die Fredholmtheorie liefert dann wieder als 1. Näherung die Bedingungsgleichung

$$0 = 1 - \sum_{\tau} n_\tau \, K(122;\tau\tau) \tag{7.13}$$

mit dem Kern

$$K(122,\tau\tau) = \frac{1}{16\pi^2}\Big[\frac{1}{M_K}\Big\{ G(122;\tau\tau)\Big(\phi(100;\tau) - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\phi(102;\tau)\Big) + G(120;\tau\tau)\,\phi(102;\tau)\Big\} - \frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}} G(102;\tau)\,\phi(102;\tau)\Big] \tag{7.14}$$

Der letzte Term läßt sich bei Summation über alle Radien der Symmetrieschalen wegen (A. II. 3) umschreiben

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{16\pi^2} \frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}} G(102;\tau)\,\phi(102;\tau) = G_{\alpha\alpha}(00)\Big(\omega^2 - \frac{\phi_{K\alpha}(00)}{M_0}\Big) - 1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{16\pi^2} \frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}} G(100;\tau)\,\phi(100;\tau) \tag{7.15}$$

Somit erhalten wir schließlich als Bedingungsgleichung für die Frequenz der P-Schwingungen

$$0 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{16\pi^2}\Big[\frac{1}{M_K}\Big\{ G(122;\tau\tau)\Big(\phi(100;\tau) - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\phi(102;\tau)\Big) + G(102;\tau\tau)\,\phi(102;\tau)\Big\} + \frac{1}{\sqrt{M_0 M_K}} G(100,\tau)\,\phi(100;\tau)\Big] - G_{\alpha\alpha}(00)\Big(\omega^2 - \frac{\phi_{K\alpha}(00)}{M_0}\Big) \tag{7.16}$$

Die Entwicklungskoeffizienten der Greenschen Funktion berechnen sich wiederum aus (4.12) zu

$$G(122;\tau\tau) = \frac{2V_0}{\pi}\,\frac{1}{3}\sum_{\mu}\int dk\,k^2\Big[2\,\frac{a_\mu^2(k|k1)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(k1)} + \frac{a_\mu^2(k|k2)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(k2)}\Big]\, j_2^2(k\tau) \tag{7.17}$$

und

$$G(120;\tau\tau) = \frac{2V_0}{\pi}\,\sqrt{\tfrac{2}{3}}\sum_{\mu}\int dk\,k^2\Big[\frac{a_\mu^2(k|k1)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(k1)} - \frac{a_\mu^2(k|k2)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(k2)}\Big]\, j_0(k\tau)\, j_2(k\tau) \tag{7.18}$$

Mit den Annahmen von Abschnitt 7.1 und den Entwicklungskoeffizienten (5.7) ergibt sich für den ersten Term von (7.16)

$$T_1 := \sum_{\nu} \frac{n_\nu}{16\pi^2} \frac{1}{M_{1\kappa}} G(122,rr) \left(\Phi(100,1,-\sqrt{2}\,\Phi(102\,r) \right)$$

$$= -\lambda_F \Bigg[\sum_{\nu=1,3,..} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} \left\{ 1 + \frac{57\,k_{\nu 1}}{r_0^8 \nu^4} \right\} \left\{ \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{M_0}{M_1} \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} \right) J_3(r) \right.$$

$$+ \frac{2c_1^2+c_2^2}{3r_0^2} \left(\frac{1}{\omega^4} - \frac{M_0-M_1}{M_1} \frac{1}{\omega_0^2} \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} \right) \right) J_4(r) \qquad (7.19)$$

$$+ \sum_{\nu=2,4,..} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} \left\{ 1 + \frac{57\,k_{\nu 1}}{r_0^8 \nu^4} \right\} \left\{ \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{M_1}{M_0} \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} \right) J_3(r) \right.$$

$$\left. \left. + \frac{2c_1^2+c_2^2}{3r_0^2} \left(\frac{1}{\omega^4} + \frac{M_0-M_1}{M_0} \frac{1}{\omega_0^2} \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} \right) \right) J_4(r) \right\} \right]$$

mit den Integralen

$$J_3(r) := r_0^3 \int_0^{\frac{\pi}{2r_0}} dk\, k^2 j_2^2(kr) = \left(\frac{12}{\pi^3} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} - \frac{3}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\nu}^2} \right) \left(\cos(\pi\sqrt{\nu}) - 1 \right) + \frac{\pi}{4} \frac{1}{\nu}$$

$$- \frac{6}{\pi} \frac{1}{\nu^2} + \left(\frac{12}{\pi^2} \frac{1}{\sqrt{\nu}^5} - \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} \right) \sin(\pi\sqrt{\nu}) \qquad (7.20)$$

und

$$J_4(r) := r_0^5 \int_0^{\frac{\pi}{2r_0}} dk\, k^4 j_2^2(kr) = \left(\frac{4}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} - \frac{7\pi}{8} \frac{1}{\nu^2} \right) \cos(\pi\sqrt{\nu}) + \frac{\pi^3}{48} \frac{1}{\nu} + \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\nu^2}$$

$$- \frac{9}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} + \left(\frac{37}{8} \frac{1}{\sqrt{\nu}^5} - \frac{\pi^2}{16} \frac{1}{\sqrt{\nu}^3} \right) \sin(\pi\sqrt{\nu}) \qquad (7.21)$$

ssen wir die Summen in (7.19) über die nächsten 140 Symmetrieschalen
ıfen, das entspricht einem Kristall mit insgesamt 4 220 Ionen, dann
hmen sie folgende Werte an:

$$\sum \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_3(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}652 \qquad \sum_{\nu=1}^{5} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_3(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}070$$

$$\sum \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_3(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}647 \qquad \sum_{\nu=2}^{6} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_3(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}009$$

$$\sum \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_4(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}982 \qquad \sum_{\nu=1}^{5} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_4(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}131$$

$$\sum \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3} J_4(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}971 \qquad \sum_{\nu=2}^{6} \frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}} J_4(r_0\sqrt{\nu}) = 0{,}018$$

ür den KJ -Kristall ergibt sich damit

$$T_1 = -\lambda_F \left[0{,}159 \frac{1}{\omega^2} - 1{,}549 \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} + \frac{2c_1^2+c_2^2}{3r_0^2}\, 0{,}746 \left\{ \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} \right) + 0{,}299 \frac{10^{26}\,s^{-2}}{\omega^4} \right\} \right] \tag{7.22}$$

ür den zweiten Term von (7.16) erhalten wir in gleicher Weise

$$T_2 := \sum_\nu \frac{n_\nu}{16\pi^2}\,\frac{1}{m_K}\,G(120;rr)\,\phi(102;r) \tag{7.23}$$

$$= \lambda_F\,\frac{2}{3}\,\frac{c_1^2-c_2^2}{r_0^2}\Bigg[\sum_{\nu=1,3,}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3}\left\{-1+\frac{33600}{r_0^8\,\nu^4}\right\}\left\{\frac{1}{\omega^4}-\frac{M_0-M_1}{M_1}\,\frac{1}{\omega_0^2}\left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\omega^2-\omega_1^2}\right)\right\}J_5(r)$$

$$+\sum_{\nu=2,4}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3}\left\{1+\frac{33600}{r_0^8\,\nu^4}\right\}\left\{\frac{1}{\omega^4}+\frac{M_0-M_1}{M_0}\,\frac{1}{\omega_0^2}\left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\omega^2-\omega_1^2}\right)\right\}J_5(r)\Bigg]$$

mit dem Integral

$$J_5(r) := r_0^5\int_0^{\frac{\pi}{2r_0}} dk\,k^4\,j_0(kr)\,j_2(kr) = \frac{3\pi}{4}\,\frac{1}{\nu^2}-\frac{\pi^3}{48}\,\frac{1}{\nu}-\frac{\pi}{2}\,\frac{1}{\nu^2}\cos(\pi\sqrt{\nu})$$

$$-\left(\frac{5}{4}\,\frac{1}{\sqrt{\nu}^5}-\frac{\pi^2}{16}\,\frac{1}{\sqrt{\nu}^3}\right)\sin(\pi\sqrt{\nu}) \tag{7.24}$$

und den Summen

$$\sum_{\nu=1}^{93}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3}\,J_5(r_0\sqrt{\nu}) = 0.717 \qquad \sum_{\nu=1}^{5}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}}\,J_5(r_0\sqrt{\nu}) = 0,839$$

$$\sum_{\nu=2}^{100}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^3}\,J_5(r_0\sqrt{\nu}) = 0,565 \qquad \sum_{\nu=2}^{6}\frac{n_\nu}{\sqrt{\nu}^{11}}\,J_5(r_0\sqrt{\nu}) = 0,044$$

Also wird

$$T_2 = \lambda_F\left[\frac{2}{3}\,\frac{c_1^2-c_2^2}{r_0^2}\left\{0,264\left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\omega^2-\omega_0^2}\right)+0,555\;\frac{10^{26}\,s^{-2}}{\omega^4}\right\}\right] \tag{7.25}$$

Den dritten Term von (7.16) schließlich wollen wir gegen $G_{\alpha\alpha}(00)\,\frac{\phi_{\alpha\alpha}(00)}{M_0}$ **vernachlässigen. Schreibt man nämlich**

$$G_{\kappa\kappa}(00) = \frac{1}{\omega^2} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{4\pi} \sqrt{\frac{M_\kappa}{M_0}}\, G(100; r_0\sqrt{\nu}) \qquad \text{(A.II.7)}$$

nd

$$\phi_{\kappa\kappa}(00) = -\sum_{\substack{k \\ k\neq 0}} \phi_{\kappa\kappa}(0k) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{4\pi}\, \phi(100; r_0\sqrt{\nu}) \qquad (7.26)$$

o sieht man, daß

$$T_3 := \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{16\pi^2} \frac{1}{\sqrt{M_0 M_\kappa}}\, G(100; r_0\sqrt{\nu})\, \phi(100; r_0\sqrt{\nu})$$

ls relativ kleiner Anteil in

$$G_{\kappa\kappa}(00)\,\frac{\phi_{\kappa\kappa}(00)}{M_0} = \frac{1}{\omega^2}\,\frac{\phi_{\kappa\kappa}(00)}{M_0} + \sum_{\nu,\nu'=1}^{\infty} \frac{n_\nu n_{\nu'}}{16\pi^2}\,\frac{M_\kappa}{M_0}\,\frac{1}{\sqrt{M_0 M_\kappa}}\, G(100, r_0\sqrt{\nu})\,\phi(100; r_0\sqrt{\nu'})$$

nthalten ist. Für die numerische Auswertung von (7.16) wollen wir anstatt
A.II.7) den Näherungsausdruck

$$G_{\kappa\kappa}(00) = \frac{1}{M_0+M_1}\left(\frac{M_0}{\omega^2} + \frac{M_1}{\omega^2-\omega_0^2}\right) \qquad \text{(A.II.21)}$$

erwenden. Setzen wir jetzt noch in T_1 und T_2 $c_1 = c_2$, so verschwin-
et T_2 und wir erhalten als endgültige Bedingungsgleichung für die Frequenz
er lokalisierten P -Schwingungen der Anionenlücke im KJ -Kristall

$$0 = \lambda_F\left[0{,}711\,\frac{1}{\omega^2} - 2{,}101\,\frac{1}{\omega^2-\omega_0^2} + 0{,}221\,\frac{10^{26}\,s^{-2}}{\omega^4}\right] \qquad (7.27)$$

$$+\left(0{,}764\,\frac{1}{\omega^2} + 0{,}236\,\frac{1}{\omega^2-L/_0{}^2}\right)\left(\omega^2 - 1{,}131\cdot 10^{26}\,s^{-2}\right)$$

iese Gleichung hat im Frequenzbereich der Bandlücke die Lösung

$\omega = 1{,}62 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$

Die lokalisierten Gitterschwingungen vom S - bzw. Γ_4^- -Symmetrietyp sind experimentell sehr gut untersucht. Sie erfüllen die gruppentheoretischen Auswahlregeln der optischen Absorption, lassen sich also durch direkte optische Anregung nachweisen. Als Eigenzustände des Kristall-Hamiltonoperators in der harmonischen Näherung besitzen sie unendliche Lebensdauer und damit verschwindende Linienbreiten. Ihre Frequenzen lassen sich deshalb sehr genau messen. Für das F-Zentrum wurde diese Messung erstmals 1968 von Bäuerle und Fritz [31] und später mit noch größerer Genauigkeit von Bäuerle und Hübner [3] durchgeführt. Ihr Wert von $\omega = 1{,}556 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ für KJ steht in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis.

Anhang I

Irreduzible O_3 -Darstellungen

Als Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ genügen die Vektor-Kugelflächenfunktionen

$$\vec{Y}^{M}_{Jl1}(\Omega) := \sum_{m=-l}^{l} \sum_{m'=-1}^{1} c_{l1}(JM, mm') \, Y_{lm}(\Omega) \, \vec{\chi}_{m'} \qquad (3.6)$$

den Gleichungen

$$\left[\vec{J}^2 - J(J+1)\right] \vec{Y}^{M}_{Jl1} = 0$$

$$\left[J_z - M\right] \vec{Y}^{M}_{Jl1} = 0$$

$$\left[\vec{L}^2 - l(l+1)\right] \vec{Y}^{M}_{Jl1} = 0$$

$$\left[\vec{S}^2 - 2\right] \vec{Y}^{M}_{Jl1} = 0$$

dabei sind die Y_{lm} als Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses $\vec{L}$ Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen $D^{(l)}$. Die $\vec{\chi}_{m'}$ sind als Eigenfunktionen des Spinoperators $\vec{S}$ mit $s=1$ Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen $D^{(1)}$. Daraus ergibt sich ein Transformationsverhalten für die $\vec{Y}^{M}_{Jl1}$ von

$$P_R \, \vec{Y}^{M}_{Jl1} = \sum_{m,m'} c_{l1}(JM, mm') \sum_{\tilde{m}} D^{(l)}(R)_{\tilde{m}m} \, Y_{l\tilde{m}} \sum_{\tilde{m}'} D^{(1)}(R)_{\tilde{m}'m'} \, \vec{\chi}_{\tilde{m}'}$$

und wegen [28]

$$D^{(l)}(R)_{\tilde{m}m} \, D^{(1)}(R)_{\tilde{m}'m'} = \sum_{JMM'} c_{l1}(JM; \tilde{m}\tilde{m}') \, c_{l1}(JM'; mm') \, D^{(J)}(R)_{MM'}$$

$$|l-1| \le J \le l+1$$

und

$$\sum_{mm'} C_{ll}(JM;mm') \, C_{ll}(J'M';mm') = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}$$

wird schließlich

$$P_R \, \vec{Y}^{\,M}_{Jll} = \sum_{M'} D^{(J)}(R)_{M'M} \, \vec{Y}^{\,M'}_{Jll} \qquad \text{(A.I.1)}$$

D.h. die $\vec{Y}^{\,M}_{Jll}$ sind Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen $D^{(J)}$ der Drehgruppe und somit Tensoren vom Grade J . Die zu (3.6) inverse Relation lautet

$$Y_{lm}\,\vec{\chi}_{m'} = \sum_{J=|l-1|}^{l+1} C_{ll}(J\,m+m';m\,m') \, \vec{Y}^{\,m+m'}_{Jll}$$

Die $Y_{lm}\,\vec{\chi}_{m'}$ spannen einen $(2l+1)\cdot 3$ dimensionalen Unterraum $\mathcal{K}_l$ des gesamten Darstellungsraumes $\mathcal{K}$ auf. Dieser Raum ist als Produktraum reduzibel und läßt sich in die invarianten Unterräume, die zu den irreduziblen Darstellungen $D^{(l-1)}$, $D^{(l)}$ und $D^{(l+1)}$ gehören, aufspalten. Bei der Ausreduktion sämtlicher $\mathcal{K}_{ll}$ treten alle irreduziblen Darstellungen $D^{(J)}$, mit Ausnahme der für $J=0$, insgesamt 3 mal auf. Nämlich für $l=J+1$, J und $J-1$. D.h. jede irreduzible Darstellung $D^{(J)}$ mit $J>0$ besitzt die Vielfachheit 3. Die verschiedenen Basissysteme $\{\vec{Y}^{\,M}_{Jll}\}$ unterscheiden sich dabei noch durch ihre Parität.

Spezielle Kugelflächenfunktionen:

$$\vec{Y}^{\,0}_{011} = \sqrt{\tfrac{1}{3}}\left\{\sqrt{\tfrac{1}{2}}(Y_{11}-Y_{1-1}),\; -i\sqrt{\tfrac{1}{2}}(Y_{11}+Y_{1-1}),\; -Y_{10}\right\}$$

$$\vec{Y}^{\,0}_{111} = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\left\{\sqrt{\tfrac{1}{2}}(Y_{11}+Y_{1-1}),\; -i\sqrt{\tfrac{1}{2}}(Y_{11}-Y_{1-1}),\; 0\right\}$$

$$\vec{Y}^{\,1}_{111} = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\left\{\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,Y_{10},\; i\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,Y_{10},\; Y_{11}\right\}$$

$$\vec{Y}^{\,0}_{101} = \{\, 0 \,,\; 0 \,,\; Y_{00} \,\}$$

$$\vec{Y}^{\,1}_{101} = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\{\, Y_{00} \,,\; i\,Y_{00} \,,\; 0 \,\}$$

$$\vec{Y}^{\,0}_{121} = \sqrt{\tfrac{1}{5}}\,\{\sqrt{\tfrac{3}{4}}\,(Y_{21}-Y_{2-1}) \,,\; -i\sqrt{\tfrac{3}{4}}\,(Y_{21}+Y_{2-1}) \,,\; -\sqrt{2}\;Y_{20}\,\}$$

$$\vec{Y}^{\,1}_{121} = \sqrt{\tfrac{1}{10}}\,\{\sqrt{3}\;Y_{22}-\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,Y_{20} \,,\; -i\,(\sqrt{3}\,Y_{22}+\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,Y_{20}) \,,\; -\sqrt{3}\;Y_{21}\,\}$$

ie $\vec{Y}^{\,-M}_{J\ell 1}$ ergeben sich aus

$$\vec{Y}^{\,-M}_{J\ell 1} = (-)^{\ell+1-J+M}\;\vec{Y}^{\,*\,M}_{J\ell 1}$$

eziehungen zwischen Vektor-Kugelflächenfunktionen:

α)

$$\sum_{m} Y_{\alpha}\;{}^{m}_{\ell\ell' 1}(\hat{k})\;Y_{\ell m}(\hat{\ell}) = (-)^{\ell'-\ell}\sqrt{\tfrac{2\ell+1}{2\ell'+1}}\sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{k})\;Y_{\alpha\,\ell'\ell 1}^{\;\;m'}(\hat{\ell}) \qquad \text{(A.I.2)}$$

eweis:

$$\text{L.S} = \sum_{m m' m''} c_{\ell 1}(\ell m, m' m'')\;Y_{\ell' m'}(\hat{k})\;Y^{*}_{\ell m}(\hat{\ell})\;\chi_{\alpha, m''}$$

ie Klebsch-Gordan-Koeffizienten lassen sich umformen [29] nach

$$c_{\ell' 1}(\ell m; m' m'') = (-)^{\ell'+\ell+m''}\sqrt{\tfrac{2\ell+1}{2\ell'+1}}\;c_{\ell 1}(\ell' m'; m-m'')$$

it

$$\chi_{\alpha, m''} = (-)^{m''}\,\chi^{*}_{\alpha,-m''}$$

ird dann

$$L.S. = a_r^{-1} \sum_R \sum_{\substack{M' \\ M_1 M_2 M_3 M_4}} D^{(1)*}(R)_{M_1\bar{M}} D^{(1)}(R)_{M_2 M'} D^{(1)*}(R)_{M_3 M'} D^{(J)}(R)_{M_4 M} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_3}_{121} \vec{Y}^{M_4}_{J\ell}$$

$$= a_r^{-1} \sum_R \sum_{M_1 M_2 M_3} D^{(1)*}(R)_{M_1\bar{M}} D^{(J)}(R)_{M_3 M} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_2}_{121} \vec{Y}^{M_3}_{J1}$$

Für $J \leq 2$ wird

$$\sum_R D^{(1)*}(R)_{M_1\bar{M}} D^{(J)}(R)_{M_4 M} = \frac{4\pi}{3} \delta_{J1} \delta_{M_1 M_4} \delta_{\bar{M} M}$$

und damit

$$L.S. = \frac{n_r}{3} \sum_{M_1 M_2} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_2}_{121} \vec{Y}^{M_1}_{1\ell 1} \cdot \delta_{J1} \delta_{\bar{M} M}$$

$$= \frac{n_r}{16\pi^2} \delta_{J1} \delta_{M\bar{M}} \left\{ \delta_{10} - \sqrt{\frac{1}{2}}\, \delta_{12} \right\}$$

w. z. b. w.

(A.I.4)

$$\sum_{\Omega} \sum_{\alpha\alpha' M'} Y^{*\bar{M}}_{\alpha 10 1}(\Omega)\, Y^{M'}_{\alpha 10 1}\, Y^{*M'}_{\alpha' 12 1}(\Omega)\, Y^{M}_{\alpha' J\ell 1}(\Omega) = \frac{n_r}{16\pi^2}\, \delta_{J1}\, \delta_{\bar{M}M}\, \delta_{\ell 2}$$

eweis:

egen

$$\vec{Y}^{*\bar{M}}_{101}\ \vec{Y}^{M}_{101} = \frac{1}{4\pi}\, \delta_{M\bar{M}}$$

ird die linke Seite

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_{\Omega} \vec{Y}^{*\bar{M}}_{121}(\Omega)\ \vec{Y}^{M}_{J\ell 1}(\Omega)$$

as ist für $J \leq 2$

$$= \frac{n_r}{16\pi^2}\, \delta_{J1}\, \delta_{M\bar{M}}\, \delta_{\ell 2}$$

. z. b. w.

(A.I.5)

$$\sum_{\Omega} \sum_{\alpha\alpha' M'} Y^{*\bar{M}}_{\alpha 121}(\Omega)\, Y^{M'}_{\alpha 101}\, Y^{*M'}_{\alpha' 121}(\Omega)\, Y^{M}_{\alpha J\ell 1}(\Omega) = \frac{n_r}{16\pi^2}\, \delta_{J1}\, c_{\Lambda 1 \bar{\Lambda}1} \left\{ \delta_{\ell 0} - \sqrt{\frac{1}{2}}\, \delta_{\ell 2} \right\}$$

eweis:

ie Summation über alle Winkel der Gitterpunkte einer Symmetrieschale läßt
ich wieder als Summe über alle Symmetrieelemente der $\hat{O}_h$ -Gruppe
chreiben

$$L.S. = a_r^{-1} \sum_R \sum_{M_1 M_2 M_3 M_4}^{M'} D^{(1)*}(R)_{M_1 \bar{M}} D^{(1)}(R)_{M_2 M'} D^{(1)*}(R)_{M_3 M'} D^{(J)}(R)_{M_4 M} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_2}_{121} \vec{Y}^{M}_{J\ell}$$

$$= a_r^{-1} \sum_R \sum_{M_1 M_2 M_3} D^{(1)*}(R)_{M_1 \bar{M}} D^{(J)}(R)_{M_3 M} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_2}_{121} \vec{Y}^{M_3}_{J\ell 1}$$

Für $J \leq 2$ **wird**

$$\sum_R D^{(1)*}(R)_{M_1 \bar{M}} D^{(J)}(R)_{M_4 M} = \frac{48}{3} \delta_{J1} \delta_{M_1 M_4} \delta_{\bar{M} M}$$

und damit

$$L.S. = \frac{n_r}{3} \sum_{M_1 M_2} \vec{Y}^{*M_1}_{121} \vec{Y}^{M_2}_{101} \vec{Y}^{*M_2}_{121} \vec{Y}^{M_1}_{1\ell 1} \cdot \delta_{J1} \delta_{\ell \bar{M}}$$

$$= \frac{n_r}{16\pi^2} \delta_{J1} \delta_{M\bar{M}} \left\{ \delta_{10} - \sqrt{\frac{1}{2}}\, \delta_{12} \right\}$$

w. z. b. w.

Anhang II

Die Greensche Funktion $G_{\alpha\alpha}(00)$

Die Definitionsgleichung (1.9) lautet in Komponentenschreibweise

(A.II.1)

$$\sum_{\alpha' l' \kappa'} G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}\left\{\omega^2 \delta_{\kappa\alpha''}\,\delta_{l'l''}\,\delta_{\kappa'\kappa''} - \Phi^{S}_{\alpha'\alpha''}\begin{pmatrix} l' & l'' \\ \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix}\right\} = \delta_{\alpha\alpha'}\,\delta_{ll'}\,\delta_{\kappa\kappa'}$$

Die Summe läuft dabei über alle Gitterpunkte des idealen Kristalls. Setzen wir speziell $\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\alpha = \alpha''$, so erhalten wir aus (A.II.1), wenn wir den Summanden für $\begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ abspalten

(A.II.2)

$$G_{\alpha\alpha}(00)\left(\omega^2 - \frac{\Phi_{\alpha\alpha}(00)}{M_0}\right) - 1 = \sum_{\substack{\alpha' l' \kappa' \\ \neq 0\,0}} \frac{1}{\sqrt{M_0 M_{\kappa'}}}\, G_{\alpha\alpha'}(0\,l'_{\kappa'})\,\Phi_{\alpha'\alpha}(l'_{\kappa}\,0)$$

Mit den Symmetriedarstellungen (4.13) und (4.14) bzw. (5.6) und (5.7) wird dann

(A.II.3)

$$G_{\alpha\alpha}(00)\left(\omega^2 - \frac{\Phi_{\alpha\alpha}(00)}{M_0}\right) - 1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{16\pi^2}\,\frac{1}{\sqrt{M_0 M_\kappa}}\left\{G(100,\gamma)\,\Phi(100,\gamma) + G(102,\gamma)\,\Phi(102,\gamma)\right\}$$

Multiplizieren wir andererseits die Gleichung (A.II.1) mit $\sqrt{M_{\kappa''}}$ durch und summieren über alle $\begin{pmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{pmatrix}$

$$\sum_{l''\kappa''} \sqrt{M_{\kappa''}}\, G_{\alpha\alpha''}\begin{pmatrix} l & l'' \\ \kappa & \kappa'' \end{pmatrix}\omega^2 - \sum_{\substack{\alpha' l' \kappa' \\ l'' \kappa''}} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}}\, G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}\Phi_{\alpha'\alpha''}\begin{pmatrix} l' & l'' \\ \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = \sum_{l''\kappa''} \sqrt{M_{\kappa''}}\,\delta_{\alpha\alpha''}\,\delta_{ll''}\,\delta_{\kappa\kappa''}$$

so verschwindet der zweite Term wegen

(A.II.4)

$$\sum_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = 0$$

und es bleibt eine der Beziehung (A.II.4) für die Kopplungsmatrizen entsprechende für die Greenschen Matrizen

$$\sum_{l'k'} \sqrt{M_{lk'}}\, G_{\alpha\alpha'}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega^2}\sqrt{M_k}\,\delta_{\alpha\alpha'} \qquad \text{(A.II.5)}$$

Setzen wir $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ und spalten den Summand für $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ab, so erhalten wir für $\alpha = \alpha'$

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{\omega^2} - \sum_{\substack{l'k' \\ \neq 0\,0}} \sqrt{\frac{M_k}{M_0}}\, G_{\alpha\alpha}(0\,k) \qquad \text{(A.II.6)}$$

oder mit der Symmetriedarstellung von $G_{\alpha\alpha}(0\,k)$

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{\omega^2} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n_\nu}{4\pi}\sqrt{\frac{M_k}{M_0}}\, G(100;r) \qquad r = r_0\sqrt{\nu} \qquad \text{(A.II.7)}$$

Näherungsweise Berechnung von $G_{\alpha\alpha}(00)$:

Mit dem Ansatz (4.6) für die Greenfunktion wird

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{3}\frac{1}{N}\sum_{k}\sum_{\mu j} \frac{a_\mu^2(0/kj)}{\omega^2 - \omega_\mu^2(kj)} \qquad \text{(A.II.8)}$$

und setzen wir die Ausdrücke (4.4) und (4.5) ein

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{3}\frac{1}{M_0+M_1}\frac{1}{N}\sum_{kj}\frac{1}{\omega^2-\omega_{op}^2(kj)}\left[M_0 + \frac{M_1\omega^2 - M_0\,\omega_{op}^2(kj)}{\omega^2-\omega_{ak}^2(kj)}\right] \qquad \text{(A.II.9)}$$

Dies vereinfacht sich bei Annahme von vollständiger Entartung für die optischen Frequenzen, d.h.

$$\omega_{op}(kj) \equiv \omega_0 \qquad \text{(A.II.10)}$$

zu

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{3}\frac{1}{M_0+M_1}\left[3N + \left(M_1\omega^2 - M_0\,\omega_0^2\right)\frac{1}{N}\sum_{kj}\frac{1}{\omega^2-\omega_{ak}^2(kj)}\right] \qquad \text{(A.II.11)}$$

Wenn wir unser Interesse auf den Frequenzbereich der Bandlücke beschränken, können wir wegen

$$\omega_{\alpha k}(k_j) < \omega$$

den Quotienten unter dem Summenzeichen nach Potenzen von $\frac{\omega^2_{\alpha k}(k_j)}{\omega^2}$ entwickeln. Also wird

$$\frac{1}{N}\sum_{k_j}\frac{1}{\omega^2-\omega^2_{\alpha k}(k_j)} = \frac{1}{\omega^2}\left[1+\frac{1}{N}\sum_{k_j}\frac{\omega^2_{\alpha k}(k_j)}{\omega^2}+\cdots\right] \qquad \text{(A.II.12)}$$

Der zweite Term der rechten Seite läßt sich folgendermaßen abschätzen:
Aus den dynamischen Gleichungen des Idealkristalls [1] folgt die Beziehung

$$\frac{1}{N}\sum_{k_j}\omega^2(k\lambda) = \frac{1}{N}\sum_{k}\sum_{\alpha,\kappa}\frac{1}{M_\kappa}\sum_{l}\Phi_{\alpha\alpha}\begin{pmatrix}0 & l\\ \kappa & \kappa\end{pmatrix} e^{ik(R(0)-R(l))} \qquad \text{(A.II.13)}$$

Dabei läßt sich die Summe über k ausführen [1]

$$\frac{1}{N}\sum_{k} e^{ik(R(0)-R(l))} = \delta_{lo} \qquad \text{(A.II.14)}$$

so daß folgt

$$\frac{1}{N}\sum_{k\lambda}\omega^2(k\lambda) = \sum_{\alpha\kappa}\frac{1}{M_\kappa}\Phi_{\alpha\alpha}\begin{pmatrix}0 & 0\\ \kappa & \kappa\end{pmatrix} \qquad \text{(A.II.15)}$$

Andererseits folgt aber aus (A.II.13) für $k = 0$

$$\sum_{\lambda}\omega^2(0\lambda) = \sum_{\alpha\kappa}\frac{1}{M_\kappa}\sum_{l}\Phi_{\alpha\alpha}\begin{pmatrix}0 & l\\ \kappa & \kappa\end{pmatrix} \qquad \text{(A.II.16)}$$

Subtrahiert man die letzten beiden Gleichungen voneinander, so erhält man den Anteil der Frequenzen mit $k \neq 0$ an (A.II.15)

$$\frac{1}{N}\sum_{\lambda k\neq 0}\omega^2(k\lambda) = -\sum_{\varkappa\kappa}\frac{1}{M_\kappa}\sum_{l\neq 0}\Phi_{\kappa\varkappa}\begin{pmatrix}0 & l\\ \kappa & \varkappa\end{pmatrix} \qquad \text{(A.II.17)}$$

und mit (5.6)

$$= -\frac{3}{4\pi}\sum_{\nu=2,4,\ldots} n_\nu\left\{\frac{1}{M_0}\Phi^{\circ}(100;r_0\sqrt{\nu}) + \frac{1}{M_\kappa}\Phi^{\kappa}(100;r_0\sqrt{\nu})\right\}$$

Hierin bezieht sich der obere Index κ an den Entwicklungskoeffizienten $\Phi^{\kappa}(100;r_0\sqrt{\nu})$ darauf, ob über Symmetrieschalen mit einem Anion ($\kappa=0$) oder Kation ($\kappa=1$) im Mittelpunkt summiert wird. Die Summe läuft über die 2., 4. usw. Schale. Für KJ ergibt die numerische Rechnung

$$\frac{1}{N}\sum_{\lambda k\neq 0}\omega^2(k\lambda) = 0{,}60\cdot 10^{26}\ s^{-2} \qquad \text{(A.II.18)}$$

In dieser Summe sind neben den optischen Frequenzen mit $k\neq 0$ wegen

$$\omega_{ak}(0j) = 0$$

alle akustischen Frequenzen enthalten. Wir können also, da

$$\omega_{op}(kj) > 0 \qquad \text{für alle } k$$

die Abschätzung machen

$$\frac{1}{N}\sum_{kj}\omega_{ak}^2(kj) < 0{,}60\cdot 10^{26}\ s^{-2} \qquad \text{(A.II.19)}$$

Für Frequenzen im Bereich der Bandlücke wird dann der zweite Term in (A.II.12) weniger als 10 % vom ersten. Wir können also in guter Näherung setzen

$$\frac{1}{N}\sum_{kj}\frac{1}{\omega^2-\omega_{ak}^2(kj)} = \frac{3}{\omega^2} \qquad \text{(A.II.20)}$$

Damit wird schließlich aus (A. II. 11)

$$G_{\alpha\alpha}(00) = \frac{1}{M_0+M_1}\left[\frac{M_0}{\omega^2} + \frac{M_1}{\omega^2-\omega_0^2}\right] \qquad \text{(A. II. 21)}$$

Literatur

[1] Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., Ipatova J.P., Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation, Solid State Physics, Supplement 3, Academic Press, New York 1971

[2] Stumpf H., Phys. kondens. Materie 13, 9 (1971)

[3] Bäuerle D., Hübner R., Phys. Rev. B 2, 4252 (1970)

[4] Lengeler B., Ludwig W., Z. Phys. 171, 273 (1963)

[5] Mitani Y., Takeno S., Progr. Theor. Phys. 33, 5, 779 (1965)

[6] Lifshitz J.M., Suppl. Nuovo Cimento 3, 716 (1956)

[7] Page J.B., Strauch D., Phys. Stat. Sol. 24, 469 (1967)

[8] Litzman O., Lacina A., Solid State Communications 11, 309 (1972)

[9] Litzman O., Rozsa P., Phys. Stat. Sol. 58, 451 (1973)

[10] Bryksin V.V., Firsov Yu.A., Sov. Phys. JETP 31, 3, 551 (1970)

[11] Benedek G., Mulazzi E., Phys. Rev. 179, 906 (1969)

[12] Stumpf H., Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer Verl., Berlin 1961

[13] Stumpf H., Phys. kondens. Materie 13, 101 (1971)

[14] Scholz A.H., U.K.A.E.A. Research Group, Report AERE-R, 5449 (1967)

[15] Matsen F.A., Plummer O.R., in Group Theory and its Application, 221, edited by E.M. Loebb, Academic Pr., New York 1968

[16] Jahn H.A., Teller E., Proc. Royal Society (London) A 161, 220 (1937)

[17] Dettmann K., Ludwig W., Phys. kondens. Materie 2, 241 (1964)

[18] Blatt J.M., Weisskopf V., Theoretical Nuclear Physics, New York 1966

[19] Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford 1964

[20] Bethe H., Annalen Phys. 3, 2, 133 (1929)

[21] Wagner M., Phys. kondens. Materie 4, 71 (1965)

[22] Hill E.L., Am. J. Phys. 22, 211 (1954)

[23] Göppert-Mayer M., Handbuch der Physik Bd. 24, Springer Verl.

[24] Born M., Huang K., Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon Press, Oxford 1954

[25] Jackson J.D., Classical Electrodynamics, Wiley and Sons, New York 1965

[26] Michlin S.G., Vorlesung über lineare Integralgl., VEB, Berlin 1962

[27] Grisar et al., Phys. Stat. Sol. 23, 613 (1967)

[28] Gottfried K., Quantum Mechanics I, Benjamin, New York 1966

[29] Messiah A., Quantum Mechanics II, North Holland, Amsterdam 1969

[30] Benedek G., Maradudin A.A., J. Phys. Chem. Solids 29, 423 (1968)

[31] Bäuerle D., Fritz B., Solid State Communications 6, 453 (1968)

Lebenslauf

Ich wurde am 25. 1. 1942 als Sohn des Verwaltungsinspektors Wilhelm Heyna und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Blumhardt, in Magdeburg geboren.
Nach der Volksschulzeit besuchte ich die Gymnasien in Balingen und später in Rottenburg am Neckar. Hier legte ich im Frühjahr 1961 die Reifeprüfung ab. Vor Beginn meines Studiums der Physik an der Universität Tübingen im Herbst 1962 habe ich einen fünfzehnmonatigen Wehrdienst abgeleistet. Im Mai 1966 legte ich die Diplomvorprüfung ab. Nach einem zweisemestrigen Studienaufenthalt in München trat ich im Herbst 1967 in das Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen ein, wo ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Stumpf eine Diplomarbeit und nach der Diplomprüfung im Dezember 1970 eine Dissertation abfaßte.
Während meiner Zugehörigkeit zum Institut hatte ich Gelegenheit, Erfahrung im Übungsbetrieb der theoretischen Physik zu sammeln.
Meine akademischen Lehrer waren die Professoren Kneser, Roquette, Wielandt, M. Müller, Ehlich, Krüger, Möllenstedt, Maier-Leibniz, Mößbauer, Fünfer, Braunbek, Wild, E. Schmid, Elwert, Stumpf.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42